



TUGAS AKHIR - TL 141584

Analisa Pengaruh Temperatur Hidrotermal pada Proses Sintesis Anoda MnO_2 Terhadap Morfologi dan Performa Elektrokimia Baterai Lithium Ion

NYOMAN SUPRAYOJANA TRISNA ADITYA
NRP. 2712100140

Dosen Pembimbing
Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D
Hariyati Purwaningsih, S.Si, M.Si

JURUSAN TEKNIK MATERIAL & METALURGI
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2016



FINAL PROJECT - TL 141584

Analysis Of Hydrothermal Temperature Effect On Anode MnO_2 Synthesis Process Against Morphology And Electrochemical Of Lithium Ion Battery

NYOMAN SUPRAYOJANA TRISNA ADITYA
NRP. 2712100140

Advisor

Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D
Hariyati Purwaningsih, S.Si ,. M.Si

MATERIALS AND METALLURGICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2016

Analisa Pengaruh Temperatur Hidrotermal pada Proses Sintesis Anoda MnO₂ Terhadap Morfologi dan Performa Elektrokimia Baterai Lithium Ion

TUGAS AKHIR

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Bidang Studi Material Inovatif
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

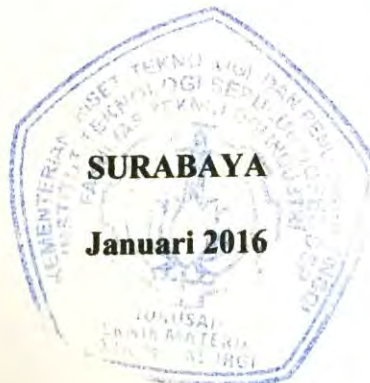
Oleh :

Nyoman Suprayojana Trisna Aditya
NRP 2712 100 140

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr. Lukman N., S.T., M.Sc.Eng.....(Pembimbing)

2. Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si.....(Pembimbing)



**ANALISA PENGARUH TEMPERATUR HIDROTHERMAL
PADA PROSES SINTESIS ANODA MnO_2 TERHADAP
MORFOLOGI DAN PERFORMA ELEKTROKIMIA
BATERAI LITHIUM ION**

Nama Mahasiswa : Nyoman Suprayojana Trisna Aditya
NRP : 2712100140
Pembimbing : Dr. Lukman Noerochim, Ph.D
Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si

ABSTRAK

Baterai Lithium-ion merupakan salah satu media yang ringkas dan efektif untuk menyimpan energi. Salah satu faktor efektivitas kinerja dari baterai lithium terletak pada anodanya. Pada umumnya, anoda baterai yang digunakan pada baterai ion lithium adalah grafit. Anoda grafit ini ternyata memiliki kekurangan yaitu specific energy 372 mAh/g yang tergolong kecil untuk dapat memenuhi tuntutan kinerja baterai ion lithium yang makin tinggi. Maka dari itu dilakukan penelitian anoda menggunakan MnO_2 karena memiliki kapasitas penyimpanan yang tinggi, yaitu 615 mAh/g. Metode sintesis yang digunakan yaitu metode hidrotermal selama 24 jam dengan variasi temperatur 140°C, 160°C, dan 180°C. Terdapat dua prekursor untuk mensintesis MnO_2 yaitu 1 mmol KMnO_4 dan 1 mmol NH_4Br dilarutkan dalam 40 ml aquades. Proses kalsinasi dilakukan pada temperatur 400°C selama 3 jam. Pengujian karakterisasi yang dilakukan yaitu XRD dan SEM. Sedangkan pengujian performa elektrokimia baterai dilakukan uji EIS, CV dan Charge-discharge. Berdasarkan hasil karakterisasi SEM dan XRD, telah terbentuk fasa $\alpha\text{-MnO}_2$ dengan morfologi nanowire dengan kisaran panjang 3.117-10.865 μm . Dari hasil pengujian performa elektrokimia, sampel dengan variasi temperatur hidrotermal 180°C memiliki performa baterai yang paling bagus yaitu dengan kapasitas 77.54 mAh/g.

Kata kunci: mangan dioksida, hidrotermal, anoda, lithium, prekursor

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

**ANALYSIS OF HYDROTHERMAL TEMPERATURE
EFFECT ON ANODE MnO_2 SYNTHESIS PROCESS
AGAINST MORPHOLOGY AND ELECTROCHEMICAL
OF LITHIUM ION BATTERY**

Name : Nyoman Suprayojana Trisna Aditya
NRP : 2712100140
Advisor : Dr. Lukman Noerochim, Ph.D
Hariyati Purwaningsih, S.Si ., M.Si

ABSTRACT

Lithium-ion battery is one medium that is concise and effective way to save energy. One of the factors the effectiveness of the performance of the lithium battery is located on the anode. In general, battery anodes used in lithium ion batteries is graphite. Graphite anode is proved to have the disadvantage that specific energy 372 mAh / g which is small to be able to meet the performance demands of lithium ion batteries higher and higher. Therefore research using MnO_2 anode because it has a high storage capacity, which is 615 mAh / g. Synthesis method used is the hydrothermal method for 24 hours with a temperature variation of 140°C, 160°C and 180°C. There are two precursors to synthesize MnO_2 ie 1 mmol KMnO_4 and 1 mmol NH_4Br dissolved in 40 ml of distilled water. The calcination process is carried out at a temperature of 400°C for 3 hours. Characterisations testing done of XRD and SEM. While testing the electrochemical battery performance test EIS, CV and Charge-discharge. Based on the results of SEM and XRD characterization, has been formed with the phase $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowire morphology with long range 3.117-10.865 μm . The electrochemical performance of the test results, the sample with hydrothermal 180oC temperature variation has the most excellent battery performance is with a capacity of 77.54 mAh /g.

Keywords: manganese dioxide, hydrothermal, an anode, lithium, precursors

KATA PENGANTAR

Puji syukur atas kehadiran Tuhan Yang Maha Esa atas segala petunjuk, rahmat dan hidayahNya sehingga penulis dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir yang berjudul **“Analisa Pengaruh Temperatur Hidrotermal pada Proses Sintesis Anoda MnO_2 Terhadap Morfologi dan Performa Elektrokimia Baterai Lithium Ion”**

Penyusunan laporan ini merupakan salah satu tugas yang harus diselesaikan untuk meraih gelar Sarjana Teknik dan memenuhi mata kuliah Tugas Akhir.

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada :

1. Kedua Orang tua saya yang telah memberikan doa, semangat dan nasehat yang sangat bermanfaat.
2. Bapak Lukman Noerochim, S.T., M.Sc.Eng., Ph.D. dan Ibu Hariyati Purwaningsih, S.Si., M.Si selaku dosen pembimbing, yang telah memberikan bimbingan, fasilitas dan motivasi.
3. Ibu Diah Susanti, ST., MT. yang telah memberikan ijin untuk menggunakan Laboratorium Kimia Teknik Material dan Metalurgi selama melakukan penelitian.
4. Ibu Russalia Istiani, A.Md yang telah membantu saya dalam proses pengujian XRD dan SEM di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi.
5. Pak Subhan dan mas Slamet yang sudah membimbing saya selama pengujian performa baterai di LIPI
6. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS.
7. Teman-teman Anggota Himpunan Teknik Material dan Metalurgi khususnya MT14 yang telah memberikan dukungan dan saran.
8. Teman-teman kontrakan saya yang sudah memberi dukungan dan hiburan disaat saya kurang motivasi
9. Semua pihak yang tidak bisa disebutkan satu per satu.

Penulis menyadari adanya keterbatasan di dalam penyusunan laporan tugas akhir ini. Besar harapan penulis akan saran, dan kritik yang sifatnya membangun. Selanjutnya semoga tulisan ini dapat bermanfaat.

Surabaya, Januari 2016

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	v
ABSTRAK	vii
KATA PENGANTAR	xi
DAFTAR ISI	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xvii
DAFTAR TABEL	xix

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah.....	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baterai	5
2.2 Prinsip Kerja Baterai	5
2.3 Baterai Lithium Sekunder	6
2.4 Mangan Dioksida	8
2.4.1 Pyrolusite (β -MnO ₂).....	13
2.4.2 Hollandite (α -MnO ₂)	13
2.4.3 γ -MnO ₂ (<i>Nsutite</i>).....	14
2.5 Hidrotermal	15
2.6 Proses Kalsinasi	16
2.7 Penelitian mengenai MnO ₂ nanowire	18

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Bahan	21
3.2 Peralatan	21
3.3 Diagram Alir Penelitian	23
3.4 Metode Penelitian	25
3.4.1 Sintesis MnO ₂	25
3.4.2 Proses Kalsinasi.....	26
3.5 Pembuatan Sel Baterai Ion Lithium	27
3.6 Pengujian Karakterisasi Material	28
3.6.1 Scanning Electron Microscope (SEM)	28
3.6.2 X-Ray Diffraction (XRD)	29
3.7 Pengujian Performa Elektrokimia	31
3.7.1 <i>Galvanostatic charge/discharge</i>	31
3.7.2 <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)</i> ..	32
3.7.3 <i>Cyclic Voltametry (CV)</i>	33
3.8 Rancangan Penelitian	35

BAB IV ANALISA DATA dan PEMBAHASAN

4.1 Hasil Sintesis MnO ₂	37
4.2 Hasil Karakterisasi α -MnO ₂	39
4.2.1 X-Ray Diffraction (XRD)	39
4.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM).....	44
4.3 Hasil Analisa Pengujian Performa Elektrokimia	45
4.3.1 <i>Cyclic Voltametry (CV)</i>	45
4.3.2 <i>Galvanostatic charge/discharge</i>	49
4.3.3 <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)</i>	52

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan	55
5.2 Saran	55

DAFTAR PUSTAKA	57
LAMPIRAN	61
BIOGRAFI PENULIS.....	86

”Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Proses pengosongan (discharge)	5
Gambar 2.2 Proses charge	6
Gambar 2.3 Tiga buah sel elektrokimia yang berfungsi sebagai penyimpan dan konversi energi listrik	7
Gambar 2.4 Skematik proses <i>discharge</i> dan <i>charge</i> yang terjadi pada elektroda baterai primer dan sekunder	9
Gambar 2.5 Proses interkalasi ion Li^+ charging dan discharging	11
Gambar 2.6 Tegangan kerja dari elektroda material-material oksida logam transisi (MO_x) terlitiasi	12
Gambar 2.7 Struktur kristal $\beta\text{-MnO}_2$ <i>Pyrolusite</i>	13
Gambar 2.8 Struktur kristal $\alpha\text{-MnO}_2$ <i>Hollandite</i>	14
Gambar 2.9 Struktur kristal $\gamma\text{-MnO}_2$ (<i>Nsutite</i>)	14
Gambar 2.10 (a) Teflon, (b) Autoclave, (c) Penampang melintang autoclave dan teflon	16
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian	23
Gambar 3.2 Larutan yang didapat dari hasil pencampuran dengan <i>magnetic stirring</i>	25
Gambar 3.3 Hasil yang didapat setelah proses hidrotermal	26
Gambar 3.4 Hasil yang diperoleh setelah proses <i>drying</i>	26
Gambar 3.5 Hasil yang diperoleh setelah proses kalsinasi	27
Gambar 3.6 Sel coin baterai ion lithium tipe CR2023	27
Gambar 3.7 Skema Alat Uji SEM	28
Gambar 3.8 Alat SEM	29
Gambar 3.9 Skema alat uji XRD	30
Gambar 3.10 Galvanostatic Charge/Discharge	31
Gambar 3.11 Grafik galvanostatic charge discharge	32
Gambar 3.12 Contoh hasil kurva EIS	33

Gambar 3.13 Alat cyclic voltammetry	34
Gambar 3.14 Grafik hasil uji CV	34
Gambar 4.1 Hasil XRD MnOOH	39
Gambar 4.2 Hasil sintesis Mangan Dioksida (α -MnO ₂)	40
Gambar 4.3 Pola XRD pada serbuk MnO ₂ variasi temperatur <i>Hydrothermal</i> 140 °C, 160 °C, dan 180 °C	41
Gambar 4.4 Pola difraksi sinar-x untuk sudut pendek 2 θ 25 – 31, variasi temperatur hidrotermal	41
Gambar 4.5 Nilai ukuran kristal pada variasi temperatur <i>hydrothermal</i> 140 °C, 160 °C dan 180 °C	43
Gambar 4.6 Hasil uji SEM dengan variasi temperatur <i>hydrothermal</i>	46
Gambar 4.7 Grafik voltamogram dari sampel MnO ₂ dengan variasi temperatur hidrotermal	47
Gambar 4.8 Grafik polarisasi dari pengujian <i>charge-discharge</i> menggunakan arus yang sama (0,5 C) sampai 100 <i>cycles</i>	49
Gambar 4.9 Grafik efficiency columbic dari pengujian <i>charge-</i> <i>discharge</i> sampel MnO ₂	52
Gambar 4.10 Grafik EIS pada temperatur <i>hydrothermal</i> 140 °C, 160 °C, dan 180 °C	53

DAFTAR TABEL

Tabel 3.1 Matriks pengujian anoda MnO_2	35
Tabel 4.1 Ukuran kristal MnO_2 dengan variasi temperatur <i>Hydrothermal</i> 140 °C, 160 °C, dan 180°C.....	42
Tabel 4.2 Pengaruh Temperatur hidrotermal terhadap parameter kisi.....	43
Tabel 4.3 Intensitas puncak berdasarkan variasi temperatur hidrotermal	48
Tabel 4.4 Nilai R_s dan R_{ct} pada temperatur hydrothermal 140 °C, 160°C, 180°C	54

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Permasalahan di seluruh dunia sedang terfokuskan pada ketersediaan bahan bakar fosil yang terus menurun. Hal ini terjadi akibat semakin meningkatnya kebutuhan manusia akan bensin, solar, biomassa dan sebagainya. Peningkatan permintaan akan bahan bakar fosil ini juga diakibatkan karena terus bertambahnya jumlah populasi manusia. Dimana tingkat ketergantungan manusia terhadap bahan bakar fosil sangat tinggi. Tetapi hal tersebut berbanding terbalik dengan lamanya pembaharuan kembali bahan bakar fosil seperti minyak bumi. Dengan kenyataan yang ada, penyimpanan energi menjadi hal terpenting saat ini. Berbagai upaya dilakukan seperti menggunakan energi listrik, etanol, fuel cell, hibrid, sel surya maupun baterai. Baterai Lithium-ion merupakan salah satu media yang ringkas dan efektif untuk menyimpan energi. (Raras, 2015).

Maka dari itu teknologi baterai terus dikembangkan khususnya pada baterai lithium. Salah satu faktor efektivitas kinerja dari baterai lithium terletak pada anodanya. Pada umumnya, anoda baterai yang digunakan pada baterai ion lithium adalah grafit. Anoda grafit ini ternyata memiliki kekurangan yaitu *specific energy* 372 mAh/g yang tergolong kecil untuk dapat memenuhi tuntutan kinerja baterai ion lithium yang makin tinggi. Poizot, dkk telah melakukan penelitian tentang interkalasi lithium yang dapat terjadi pada logam transisi, sehingga logam transisi berpotensi juga untuk dikembangkan sebagai anoda. Oksida logam transisi seperti NiO, MnO₂, TiO₂, MoO₃, SnO₂ mulai banyak digunakan sebagai pengganti karena logam-logam transisi tersebut dalam bentuk konduktor atau semikonduktor menunjukkan sifat-sifat redox aktif (Lee, et.al, 2010). Telah dilakukan beberapa penelitian mengenai sintesis MnO₂. MnO₂ diakui sebagai material yang sangat menarik karena memiliki berbagai struktur kristal dan kaya Mn valensi (M. Abdel dkk,



2015). MnO_2 memiliki kapasitas penyimpanan yang tinggi, yaitu 615 mAh/g (Xing, dkk, 2011).

Sintesis partikel MnO_2 dengan ukuran nano dapat meningkatkan kapasitas penyimpanan dan konduktivitas material tersebut. Dengan memperkecil ukuran partikel MnO_2 , akan meningkatkan luas permukaan sehingga kapasitas penyimpanan pun juga akan semakin tinggi. Pada prinsipnya, pembentukan partikel MnO_2 adalah dengan cara mereduksi larutan KMnO_4 menjadi MnO_2 . Proses reduksi larutan ini dapat dilakukan secara kimiawi maupun elektrolitik. Metode sintesis MnO_2 ada beberapa cara diantaranya sol-gel (Tang, 2014), hidrotermal (huang, 2010) dan *in situ chemical* (Jinlong Liu, 2015). Proses hidrotermal memiliki beberapa keuntungan yaitu persiapannya yang sederhana, temperatur reaksi yang relatif rendah, dispersi yang seragam untuk doping ion logam, kontrol stoikiometri, dan memberikan kehomogenan yang baik secara kimia (Byrappa, 2001).

MnO_2 memiliki beberapa bentuk polimorfik seperti tipe α -, β - dan γ - yang menarik perhatian banyak peneliti tentang sifat khusus yang dimilikinya. Struktur α - MnO_2 cenderung lebih diminati dalam penggunaan anoda baterai ion lithium dikarenakan struktur kristal α ini memiliki tunnel yang lebih besar (hollandite 2x2 dan todorokit 3x3) dibandingkan dengan struktur β - γ -. Tunnel yang lebih besar ini diharapkan mampu menyimpan ion lithium lebih banyak yang nantinya akan meningkatkan kapasitas dari baterai itu sendiri.

Berdasarkan penelitian Xinghui, dkk.(2010), dengan menggunakan metode hidrotermal mampu menghasilkan mangan dioksida nanowire. Begitu juga dengan penelitian dari Yongqian dkk (2005) telah berhasil mensintesis MnO_2 nanowire dengan proses hidrotermal menggunakan 1 mmol KMnO_4 dan 1 mmol NH_4Cl . Temperatur hidrotermalnya yaitu 120°C, 140°C, 180°C selama 24 jam. Pada hasil analisisnya, anion yang paling mempengaruhi pembentukan MnO_2 nanowires adalah anion yang reaktif yaitu Cl^- . Sedangkan kation K^+ dan NH_4^+ menjadi faktor



utama dalam kestabilan fasa MnO_2 nanowire. Jika dianalisa dari variasi temperatur ternyata mampu mempengaruhi dimensi morfologi nanowire itu sendiri. Semakin tinggi temperatur hidrotermal maka dimensi morfologi yang dihasilkan semakin panjang dan berdiameter semakin kecil.

Dari hasil analisa tersebut, maka dilakukan penelitian mengenai sintesis MnO_2 nanowires dengan proses hidrotermal pada variasi temperatur 140°C , 160°C , 180°C selama 24 jam. Prekursor yang digunakan yaitu 1 mmol KMnO_4 dan 1 mmol NH_4Br . Penggunaan anion Br^- tersebut disebabkan karena anion ini memiliki kemiripan sifat keelektronegatifan dengan Cl^- . Lalu dilakukan proses kalsinasi pada temperatur 400°C selama 3 jam. Hasil sintesis ini akan dilakukan uji karakterisasi yaitu uji XRD dan SEM. Lalu dilakukan analisa CV, EIS dan *Galvanostatic charge-discharge*.

1.2 Perumusan Masalah

Masalah pada penelitian ini yaitu:

1. Bagaimana pengaruh temperatur hidrotermal terhadap struktur kristal dan morfologi mangan dioksida nanowire yang terbentuk?
2. Bagaimana pengaruh temperatur hidrotermal terhadap performa baterai lithium?

1.3 Batasan Penelitian

Batasan masalah yang digunakan dalam penelitian ini agar penelitian yang dilakukan menjadi lebih terarah adalah sebagai berikut:

1. Temperatur pada saat proses *Hydrothermal* dianggap konstan
2. Temperatur Kalsinasi dianggap konstan

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini memiliki tujuan sebagai berikut:



1. Menganalisis pengaruh temperatur hidrotermal terhadap struktur kristal dan morfologi mangan dioksida nanowire yang terbentuk
2. Menganalisis performa baterai lithium dengan material anoda MnO_2 hasil sintesis variabel temperatur hidrotermal

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah diperoleh anoda yang mampu memberikan kinerja yang baik terhadap performa baterai ion lithium dalam skala laboratorium, hingga mampu dimanfaatkan dan dikembangkan untuk pengaplikasian yang lebih luas kedepannya sehingga dapat membantu dalam mengatasi masalah krisis energi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

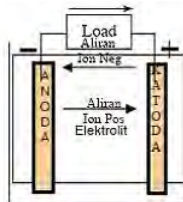
2.1 Baterai

Baterai adalah sebuah sel listrik dimana di dalamnya berlangsung proses elektrokimia yang reversibel (dapat berbalikan) dengan efisiensinya yang tinggi. Yang dimaksud dengan proses elektrokimia reversibel adalah di dalam baterai dapat berlangsung proses perubahan kimia menjadi tenaga listrik (proses pengosongan), dan sebaliknya dari tenaga listrik menjadi tenaga kimia, pengisian kembali dengan cara regenerasi dari elektroda-elektroda yang dipakai, yaitu dengan melewati arus listrik dalam arah yang berlawanan di dalam sel. Jenis sel baterai ini disebut juga Storage Battery, adalah suatu baterai yang dapat digunakan berulang kali pada keadaan sumber listrik arus bolak-balik (AC).

Tiap sel baterai ini terdiri dari dua macam elektroda yang berlainan, yaitu elektroda positif dan elektroda negatif yang dicelupkan dalam suatu larutan kimia. (Martin dkk, 2004)

2.2 Prinsip Kerja Baterai

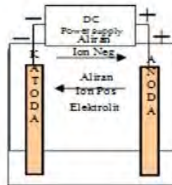
Proses discharge pada sel berlangsung menurut skema Gambar 2.1. bila sel dihubungkan dengan beban maka elektron mengalir dari anoda melalui beban ke katoda, kemudian ion-ion negatif mengalir ke anoda dan ion-ion positif mengalir ke katoda.



Gambar 2.1 Proses pengosongan/discharge (Martin dkk, 2004)



Pada proses pengisian menurut skema gambar 2.2. di bawah ini adalah bila sel dihubungkan dengan *power supply* maka elektroda positif menjadi anoda dan elektroda negatif menjadi katoda. Proses kimia yang terjadi adalah sebagai berikut.

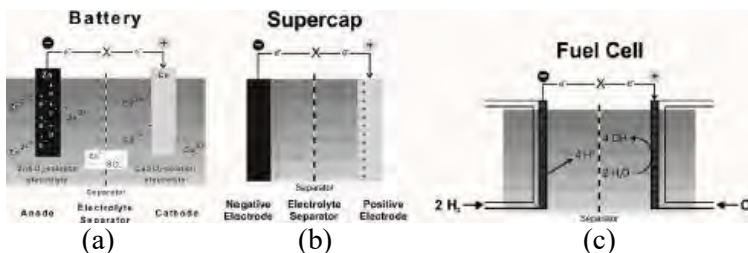


Gambar 2.2 Proses charge (Martin dkk, 2004)

Proses ini aliran elektron menjadi terbalik, mengalir dari anoda melalui *power supply* ke katoda. Ion-ion negatif mengalir dari katoda ke anoda, sedangkan ion-ion positif mengalir dari anoda ke katoda. Jadi reaksi kimia pada saat pengisian (*charging*) adalah kebalikan dari pengosongan (*discharging*). (Martin dkk, 2004)

2.3 Baterai Lithium Sekunder

Baterai lithium seperti digambarkan dalam Gambar 2.3 adalah baterai yang tersusun dari sel elektrokimia yang mampu menyimpan dan menghasilkan konversi dari reaksi kimia tidak spontan (reduksi oksidasi/redoks) menjadi energi listrik. Baterai lithium dapat dibuat sebagai baterai primer ataupun sekunder. Keduanya memiliki fungsi dan karakter yang berbeda. Sebuah baterai primer memiliki kemampuan pakai satu kali saja, satu kali discharge, sementara baterai sekunder memiliki kemampuan charge/discharge berulang-ulang.



Gambar 2.3 tiga buah sel elektrokimia yang berfungsi sebagai penyimpan dan konversi energi listrik, (a) sel baterai, (b) supercapasitor, dan (c) sistem fuel cell. (Martin dkk, 2004)

Konfigurasi dasar suatu sel baterai tunggal terdiri dari 3 bagian yaitu : elektroda anoda, elektrolit, dan elektroda katoda. Anoda adalah elektroda negatif yang berkaitan dengan reaksi oksidasi setengah sel yang melepaskan elektron ke dalam sirkuit eksternal. Katoda adalah elektroda positif dimana terjadi reaksi setengah sel lainnya, yaitu reaksi reduksi yang menerima elektron dari sirkuit luar sehingga reaksi kimia reduksi terjadi pada elektroda ini. Komponen elektrolit berfungsi sebagai material yang mampu menjadi penghubung reaksi. Karakteristik yang perlu memiliki elektroit adalah konduktifitas ionik yang tinggi dan sekaligus konduktifitas elektronik yang rendah sehingga mampu menghantarkan ion selama proses reaksi redoks terjadi antara elektroda positif dan elektroda negatif tanpa terjadi kebocoran arus elektron. Selain 3 komponen di atas ada satu komponen lain yang perlu diaplikasikan sebagai penjamin faktor keamanan baterai yaitu, komponen separator. Komponen ini berfungsi sebagai barrier antara elektroda untuk menjamin tidak terjadinya hubungan pendek yang bisa menyebabkan kegagalan dalam baterai. Separator dapat berupa elektrolit yang berbentuk gel, atau plastik film microporous (nano pori), atau material inert berpori yang diisi dengan elektrolit cair. Sifat listrik separator ini mampu dilewati oleh ion tetapi juga mampu memblokir elektron, jadi bersifat konduktif ionik sekaligus tidak konduktif elektron.

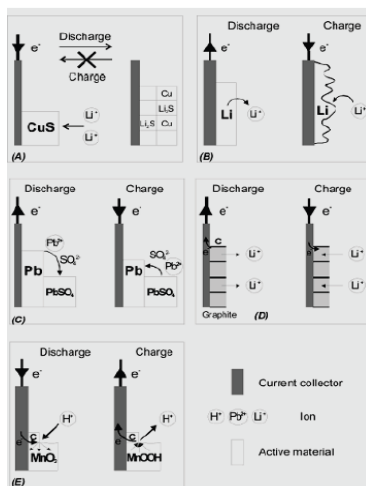


Komponen elektroda umumnya tersusun dari hasil sintesa material aktif yang bersifat konduktif baik secara ionik maupun elektronik. Material aktif ini yang umumnya berbasis material keramik yang mampu bereaksi secara kimia menghasilkan aliran arus listrik selama baterai mengalami proses *charging* dan *discharging*.

Reaksi kimia dalam baterai sekunder bersifat *reversible*, sehingga material penyusun sel dipilih dari material yang memiliki struktur kristal dengan kemampuan '*insertion compound*' (David, 1994), yaitu material keramik yang mampu menerima dan melepaskan x koefisien ion lithium per mol A_zB_y tanpa mengalami perubahan besar atau kerusakan dalam struktur kristalnya. Persamaan dasar dari reaksi kimia yang terjadi dalam sel sekunder ditunjukkan pada persamaan (2.1) berikut ini:



Konstruksi yang berbeda terjadi pada sistem baterai lithium primer karena material yang dipilih bersifat hanya satu kali discharge dan struktur kristal dalam komponen katoda akan mengalami perubahan yang tidak reversible. Meski demikian keunggulan utama dari baterai primer adalah kapasitasnya yang jauh lebih tinggi dikarenakan bagian anodanya memakai material lithium metal, dibandingkan baterai lithium sekunder yang 'lithium'-nya terkandung dalam senyawa insersi (*insertion compound*). Namun keunggulan baterai sekunder yang mampu diisi ulang ini lebih banyak aplikasinya dalam pemakaian hampir semua perangkat elektronik portabel. Sedangkan baterai lithium primer spesial yang memiliki densitas energi tinggi lebih banyak diaplikasikan untuk tujuan khusus, seperti dalam militer yang digunakan sebagai sumber energi dalam berbagai teknologi balistik.



Gambar 2.4 Skematik proses *discharge* dan *charge* yang terjadi pada elektroda baterai primer dan sekunder. (a) skematik *discharge* baterai primer, (b)-(e) skematik proses redoks dalam baterai sekunder (Martin dkk, 2004)

Baterai lithium sekunder yang beredar di pasar saat ini umumnya disebut sebagai Li-ion (LIB/lithium ion battery) yang terjadi dari karbon/grafit sebagai anoda, katoda dari lithium-cobalt oxide, dan elektrolit garam organik lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) dipadu dengan ethylene carbonate-pelarut organik sebagai pencampur. Mekanisme perpindahan ion lithium yang terjadi dalam sel adalah insersi interkalasi ke dalam struktur host (Martin dkk, 2004). Mekanisme *charge/discharge* yang terjadi pada sistem baterai primer dan sekunder digambarkan pada Gambar 2.4.

Gambar 2.4. (a) memperlihatkan baterai lithium primer Li-CuS. Selama proses *discharge* terjadi dengan reaksi kimia pada elektroda CuS. Cu digantikan oleh Li^+ dan bersegregasi dalam fasa solid pada bagian katoda. Produk yang dihasilkan Li_2S dan Cu adalah fasa stabil (permanen) sehingga tidak dapat bersifat

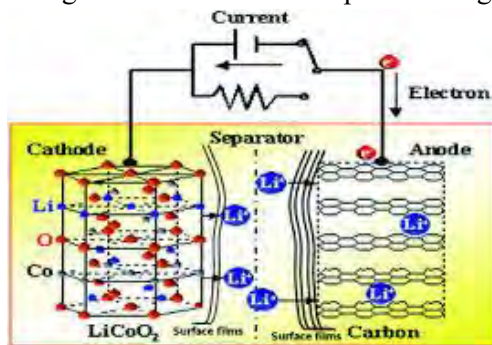


reversible. Karena itu, reaksi kimia dalam elektroda baterai ini tidak dapat diisi dan sel dikategorikan sebagai sel primer. Pada Gambar 2.4. (b) elektroda Li di-discharge mengalami proses oksidasi. Kation Li^+ masuk ke dalam larutan. Reaksi ini reversible dengan hasil Li yang mengalami redeposisi. Namun seperti kebanyakan sifat metal, redeposisi yang terjadi tidak halus, tetapi kasar, mossy, dan menumbuhkan dendritik yang mengindikasikan masalah serius pada faktor keamanan baterai (short circuit/eksploratif). Kondisi ini sangat kontras berbeda dengan yang terjadi pada sistem baterai lead acid. (c) Elektroda pada baterai Pb berupa larutan sama seperti tipe (b) namun proses yang terjadi kation Pb^+ hanya sedikit terlarut dalam larutan asam sulfur, dan PbSO_4 mengendap (precipitation) pada permukaan elektroda. Paduan mekanisme solution-precipitation ini juga berlangsung selama proses charging, ketika PbSO_4 dilarutkan kembali dan bertransformasi menjadi Pb metalik.

Gambar 2.4 (d) memperlihatkan tipe reaksi elektrokimia insersi. Penyebutan insersi merujuk pada reaksi redoks padat (solid-state redox reaction) yang menyebabkan perpindahan muatan, berkopling dengan proses perpindahan ion Li^+ dari elektrolit ke dalam struktur host padat, yaitu grafit yang memiliki sifat konduktor ionik dan elektronik. Tidak seperti tipe pergantian tempat/*displacement* (a) atau tipe elektroda larutan (b), tipe elektroda insersi memiliki kapabilitas *reversibel* yang lebih tinggi dikarenakan keuntungan adanya kombinasi kestabilan struktur kristal dan bentuk sel. Pemilihan elektroda insersi padat mensyaratkan dua sifat yang baik pada konduktifitas elektron dan konduktifitas ion. Namun, untuk material keramik yang memiliki konduktifitas elektronik rendah, seperti MnO_2 , masih dimungkinkan dipilih sebagai elektroda dengan penambahan aditif karbon sebagai matrik sehingga bahan aditif ini mampu memberikan kontak yang baik ke dalam bulk material partikel MnO_2 (Martin dkk, 2004)

Kemampuan kapasitas energi yang tersimpan dalam baterai lithium tergantung pada berapa banyak ion lithium yang

dapat disimpan dalam struktur bahan elektrodanya dan berapa banyak yang dapat digerakkan dalam proses *charging* dan *discharging*, karena jumlah arus elektron yang tersimpan dan tersalurkan sebanding dengan jumlah ion lithium yang bergerak. (David, 1994). Pada proses *charging*, material katoda akan terionisasi, menghasilkan ion lithium bermuatan positif dan bermigrasi ke dalam elektrolit menuju komponen anoda, sementara elektron yang diberikan akan dilepaskan bergerak melalui rangkaian luar menuju anoda. Ion lithium ini akan masuk ke dalam anoda melalui mekanisme interkalasi seperti yang terlihat pada Gambar 2.5. saat *discharging* akan terjadi aliran ion dan elektron dengan arah kebalikan dari proses *charging*.



Gambar 2.5 Proses interkalasi ion Li^+ charging dan discharging (Candace, 2008).

Suatu material elektrokimia dapat berfungsi baik sebagai elektroda anoda maupun katoda bergantung pada pemilihan material (*material selection*) yang akan menentukan karakteristik perbedaan nilai tegangan kerja (*working voltage*) dari ke dua material yang dipilih. Potensial tegangan yang terbentuk antara elektroda anoda dan katoda bergantung dari reaksi kimia reduksi-oksidasi dari bahan elektroda yang dipilih. Beberapa material dapat berfungsi sebagai anoda terhadap material katoda lainnya jika memiliki potensial Li^+ yang lebih rendah. Contoh, grafit

Terlihat bahwa grafit termasuk dalam group elektroda yang potensialnya rendah terhadap potensial Li metal (V_{Li/Li^+}). Proses interkalasi dan deinterkalasi dalam struktur karbonus, namun hampir sebagian besar elektrolit tidak stabil pada nilai tegangan rendah, akibatnya pada pengisian pertama kali akan ada ion lithium yang membentuk lapisan pasivasi berupa lapisan film tipis. Ini akan mengambil sebagian migrasi ion lithium dari katoda yang kemudian tidak bisa balik berinterkalasi, dan akan terdekomposisi pada suhu lebih tinggi yang bisa mengakibatkan kegagalan dalam sel baterai (Yan-jing Hao, et al., 2005)

Telah diketahui beberapa bentuk polimorf untuk MnO_2 . MnO_2 dan oksida lainnya diakui sebagai senyawa yang sangat menarik karena memiliki banyak bentuk struktur kristal dan kaya Mn valensi. Umumnya, mangan dioksida adalah material yang kompleks dan merupakan oksida nonstoikiometrik, dimana kation asing, *physisorbed* dan molekul air dapat masuk ke dalam struktur tersebut. Sebagai hasil dari kehadiran spesies asing, valensi rata-rata Mn umumnya terletak di antara 3 dan 4. Struktur berbagai

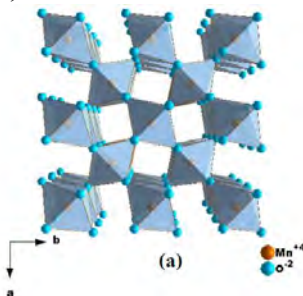


oksida MnO_2 didasarkan pada satu unit struktural dasar, yaitu MnO_6 *octahedron*. Karakteristik struktural dari mangan dioksida diantaranya yaitu:

Struktur 1-Dimensi

2.4.1 Pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$)

Bentuk yang paling stabil dari semua polimorf MnO_2 memiliki struktur *rutile-type* dengan simetri tetragonal di mana rantai tunggal yang terbuat dari *edge-sharing* MnO_6 yang menyebarkan sepanjang kristalografi sumbu *c*. Rantai ini terhubung ke empat rantai oleh *corner-sharing*. Jaringan MnO_6 membentuk *tunnels* dengan penampang persegi yaitu, satu segi delapan dan satu segi delapan, juga diwakili oleh 1×1 *tunnels* (Gambar 2.7). Ukuran *tunnels* ini terlalu kecil untuk menampung spesies kimia lainnya, kecuali ion Li^+ .



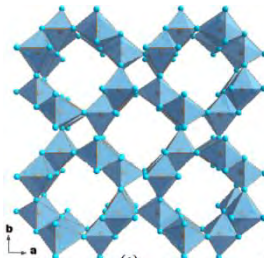
Gambar 2.7 Struktur kristal $\beta\text{-MnO}_2$ *Pyrolusite* (Mohamed, 2015)

2.4.2 Hollandite ($\alpha\text{-MnO}_2$)

Struktur MnO_2 lain dengan ukuran rongga yang lebih besar adalah $\alpha\text{-MnO}_2$. Mineral yang dapat ditemukan di alam adalah *hollandite* ($\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$) dan *cryptomelane* ($\text{K}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$). $\alpha\text{-MnO}_2$ memiliki simetri tetragonal dengan parameter sel: $a = 9,8776 \text{ \AA}$ dan $c = 2,8654 \text{ \AA}$. Penyisipan kation mendistorsi struktur, maka mineral *hollandite* biasanya memiliki simetri monoklinik. Struktur *Hollandite* terdiri dari rantai ganda *edge-sharing* MnO_6 oktahedral, membentuk *tunnels* 2×2 ($0,46 \text{ nm} \times$



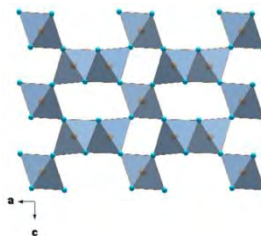
0,46 nm) yang merambat sepanjang sumbu c tetragonal sel satuan (Gambar 2.8). Struktur *tunnels* dari α - MnO_2 dapat distabilkan oleh penyisipan dari Ba^{2+} atau K^+ , atau dengan molekul air di tengah *tunnels* 2x2, bersamaan dengan reduksi adalah *romanechite* $\text{A}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Ba}^{2+}, \text{K}^+, \dots$ *tunnels* ukuran 2x3) dan *todorokite* (*tunnels* ukuran 3x3). Mn^{4+} menjadi Mn^{3+} dan perubahan O^{2-} oleh OH^- . *Tunnels* besar MnO_2 juga dapat ditemui di alam. Contoh paling terkenal *romanechite* $\text{A}_2\text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Ba}^{2+}, \text{K}^+, \dots$ *tunnels* ukuran 2x3) dan *todorokite* (*tunnels* ukuran 3x3).



Gambar 2.8 Struktur kristal α - MnO_2 *Hollandite* (Mohamed, 2015)

2.4.3 γ - MnO_2 (*Nsutite*)

Struktur fase γ - MnO_2 dilintasi oleh lorong yang tak terbatas 2x1 dan 1x1 sepanjang sumbu c. Rumus kimia umum untuk γ - MnO_2 adalah $(\text{Mn}^{4+}_{1-x-y}\text{Mn}^{3+}_y)\text{O}_{2-4x-y}(\text{OH})_{4x+y}$ (Ruetschi, 1984).



Gambar 2.9 Struktur kristal γ - MnO_2 (*Nsutite*) (Mohamed, 2015)



Aplikasi dari MnO_2 berukuran nano ini adalah sebagai material elektroda karena harganya yang relatif murah, ramah lingkungan dan memiliki kapasitas yang tinggi. Aplikasi lain dari MnO_2 adalah sebagai katalis berbagai reaksi. Ini bisa digunakan untuk dekomposisi ozon, proses reduksi nitrogen oksida, dan oksidasi carbon monoksida. MnO_2 diketahui mudah teroksidasi dan memiliki stabilitas yang bagus pada kondisi asam. (Mohamed, 2015)

2.5 Hidrotermal

Metode hidrotermal merupakan salah satu metode yang paling penting untuk kemajuan dalam mengolah material, terutama karena keuntungannya dalam proses pengolahan material nanostruktur untuk berbagai aplikasi teknologi seperti elektronik, optoelektronik, katalisis, keramik, penyimpanan data magnetik, biomedis, biophotonik, dan lain-lain. Istilah 'Hidrotermal' sendiri merupakan istilah geologi yang pertama kali digunakan oleh ahli Geologi Inggris, Sir Roderick Murchison (1792-1871) untuk mendeskripsikan aksi air pada suhu dan tekanan yang tinggi, dalam perubahan kerak bumi menuju pembentukan berbagai batuan dan mineral (Byrappa, 2001).

Kata hidrotermal berasal dari bahasa Yunani yaitu 'hydros' yang berarti air dan 'termos' yang berarti panas. Tetapi Byrappa dan Yoshimura (2001) mendefinisikan hidrotermal sebagai reaksi kimia heterogen dengan adanya pelarut (baik itu aqueous maupun non-aqueous) pada suhu ruang dan pada tekanan yang lebih besar dari 1 atm dalam sistem tertutup. Teknik ini tidak hanya membantu pada proses monodispersi dan homogenitas nanopartikel yang tinggi, tetapi juga bertindak sebagai teknik yang paling menarik untuk pengolahan material nano-hybrid dan nanokomposit (Byrappa, 2001).

Transformasi hidrotermal selalu mempertimbangkan modifikasi dari presipitat, pembentukan gel atau flokulasi yang dipengaruhi oleh temperatur, pemeraman atau kematangan dari mother liquor (biasanya air). Transformasi ini selalu berada pada



temperatur yang lebih rendah (100-300°C). Beberapa faktor yang mempengaruhi pada proses hidrotermal pada padatan ini antara lain adalah pH, temperatur, tekanan, waktu dan konsentrasi dimana transformasi pada proses hidrotermal berbeda dengan metode-metode lain. Perbedaannya yaitu selama proses hidrotermal seperti presipitasi, pencucian, pengeringan, dan tekanan (Perego, 1997).

Saat ini, teknik hidrotermal telah memiliki banyak cabang di beberapa ilmu pengetahuan dan teknologi, dan hal ini menyebabkan munculnya beberapa tehnik yang bersumber pada tehnik hidrotermal antara lain sintesis hidrotermal, metamorfosis hidrotermal, dehidrasi hidrotermal, dekomposisi hidrotermal, hidrotermal ekstraksi, sintering hidrotermal, hidrotermal kesetimbangan fasa, dan lain-lain (Perego, 1997).

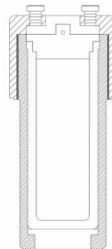
Berikut merupakan gambar dari *autoclave* dan *teflon* yang digunakan sebagai wadah saat proses hidrotermal.



(a)



(b)



(c)

Gambar 2.10 (a) Teflon, (b) Autoclave, (c) Penampang melintang autoclave dan teflon

2.6 Proses Kalsinasi

Proses kalsinasi merupakan proses perlakuan panas yang diterapkan pada sebuah bahan yang bertujuan untuk dekomposisi termal, transisi fasa, dan penghapusan fraksi volatile, serta berfungsi untuk mengeliminasi senyawa yang



berikatan secara kimia. Proses kalsinasi terjadi pada temperatur di bawah titik lebur bahan untuk menghilangkan kandungan bahan yang dapat menguap. Kalsinasi berperan dalam proses penghilangan air, karbon dioksida, atau gas lain. Kalsinasi berbeda dengan proses pemanggangan, dimana jika pada proses pemanggangan reaksi gas-solid lebih kompleks terjadi antara padatan dan atmosfer dari tungku (Sugiono, 2002).

Proses ini merupakan penyelesaian yang umum dengan cara mengubah hidroksida menjadi oksida gel yang didapatkan dengan perlakuan dari garam dengan amoniak. Perlakuan tersebut belum menjamin homogenitas jika kecepatan pembentukan gel (*gelation*) tidak sama untuk berbagai komponen dari suatu sistem. Proses pengendapan yang sering dilakukan dicapai melalui proses hidrolisis dari alkoksida. Kerugian dari proses keramik dengan menggunakan *precursor* meliputi: penyusutan yang besar (oleh rute sol-gel), bahan baku mahal, dan bahan baku tidak stabil (misal, reaktivitas alkoksida terhadap air).

Produk dari proses kalsinasi biasanya disebut secara umum sebagai kalsin. Kalsinasi diproses dalam sebuah tungku atau reaktor seperti *furnace*, *rotary kiln*, dan tungku perapian ganda. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, semakin besar ukuran partikel. Hal ini disebabkan karena proses kalsinasi akan menyebabkan reaksi zat padat, pengkristalan, dan terjadi peleburan, sehingga ikatan akan terlepas. Kalsinasi dilakukan pada suatu bahan untuk memutus ikatan molekul antar senyawa pada bahan tersebut (Wang, 2003).



2.7 Penelitian mengenai MnO₂ nanowire

Penelitian dari Yongqian dkk (2005) telah berhasil mensintesis MnO₂ nanowire dengan proses hidrotermal menggunakan 1 mmol KMnO₄ dan 1 mmol NH₄Cl. Temperatur hidrotermalnya yaitu 120°C, 140°C, 180°C selama 24 jam. Pada hasil analisisnya, anion yang paling mempengaruhi pembentukan MnO₂ nanowires adalah anion yang reaktif yaitu Cl⁻. Sedangkan kation K⁺ dan NH₄⁺ menjadi faktor utama dalam kestabilan fasa MnO₂ nanowire. Jika dianalisa dari variasi temperatur ternyata mampu mempengaruhi dimensi morfologi nanowire itu sendiri.

Selanjutnya penelitian dari Xinghui dkk (2010) dilakukan sintesis MnO₂ dengan prekursor 1 mmol KMnO₄ dan 1 mmol NH₄F dalam 40 ml aquades. Proses hidrotermal ini dilakukan selama 24 jam pada temperatur 150°C. Dari hasil penelitiannya, diperoleh MnO₂ nanowire dengan panjang partikel 30 µm dan diameter rata-rata 40 nm.

Pada penelitian Kyongse dkk (2013) proses sintesis MnO₂ menggunakan prekursor yang berbeda yaitu dengan 0.1 mol MnSO₄.H₂O dan 0.1 mol KMnO₄. Kondisi pencampuran dalam keadaan sedang diaduk pada temperatur kamar. Aquades yang digunakan sebanyak 30 ml. Proses hidrotermal ini berlangsung selama 12 jam dengan temperatur 140°C. Setelah proses hidrotermal dilakukan proses *centrifugation* dan pencucian. Lalu proses pengeringan pada temperatur 60°C selama 12 jam. Akhir dari penelitian ini terbentuk MnO₂ nanowire.

Shu Jing Ee (2014) telah melakukan sintesis MnO₂ dari MWCNT, KMnO₄ dan NH₄Cl melalui proses hidrotermal selama 24 jam pada temperatur 150°C. Hasil yang diperoleh yaitu ultra long MnO₂ nanowire dengan dimensi panjang partikel 6-10 µm dan diameter 70 nm. Kapasitas yang diperoleh sebesar 530 mAh/g dengan tegangan 0.1-2.4 V.

Hasil penelitian dari Bang Lan dkk (2014) sintesis MnO₂ nanowire dapat diperoleh dengan proses hidrotermal selama 12 jam pada temperatur 160°C. Prekursor yang digunakan yaitu 1 mmol MnSO₄.H₂O, 1.75 mmol KClO₃, 1.5 mmol CH₃COOK



dan 1 mL CH_3COOH di dalam 15 ml aquades. Setelah proses hidrotermal dilakukan proses filtrasi dan pencucian. Terakhir dilakukan proses pengeringan pada temperatur 60°C .

Sintesis MnO_2 terus dikembangkan menggunakan metode hidrotermal dengan prekursor KMnO_4 dengan MnSO_4 . Hasilnya diperoleh MnO_2 nanowire dengan diameter 30 ± 10 nm dan panjang 2 ± 1 μm (Mohamed, 2015).



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu:

- a. KMnO_4
- b. NH_4Br
- c. Aquades
- d. LiPF_6
- e. Lithium Metal
- f. *Carbon Black*
- g. *Copper foil*
- h. CMC
- i. Timah

3.2 Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu :

1. Neraca Analitik
Digunakan untuk menimbang massa senyawa KmnO_4 dan NH_4Br
2. Kaca arloji
Digunakan untuk tempat saat penimbangan bahan
3. *Beaker Glass*
Digunakan sebagai wadah dalam proses pelarutan bahan
4. Autoclave
Digunakan untuk proses hidrotermal
5. Furnace
Digunakan untuk pemanasan pada proses hidrotermal dan proses pengeringan
6. Magnetic Stirer
Digunakan untuk proses pencampuran antara senyawa KmnO_4 dan NH_4Br dan proses pengeringan
7. Sentrifuge



Digunakan untuk memisahkan liquid dengan solid pada campuran KmnO_4 dan NH_4Br dan juga untuk proses pencucian padatan hasil hidrotermal

8. *Crucible*

Digunakan sebagai wadah spesimen untuk proses kalsinasi

9. Kawat tembaga yang berfungsi sebagai penghubung antara sampel dengan penjepit kabel elektroda kerja

10. *Electrode* platina sebagai *counter electrode*

11. *Saturated Calomel Electrode* (SCE) sebagai *reference electrode*

Stainless steel mesh sebagai *current collector*

12. XRD (X-ray Diffraction)

Digunakan untuk mengetahui struktur mangan oksida nanowire

13. SEM (Scanning Electron Microscope)

Digunakan untuk mengetahui bentuk dan morfologi dari butir yang terbentuk setelah proses hidrotermal

14. Alat uji *electrochemical performance*

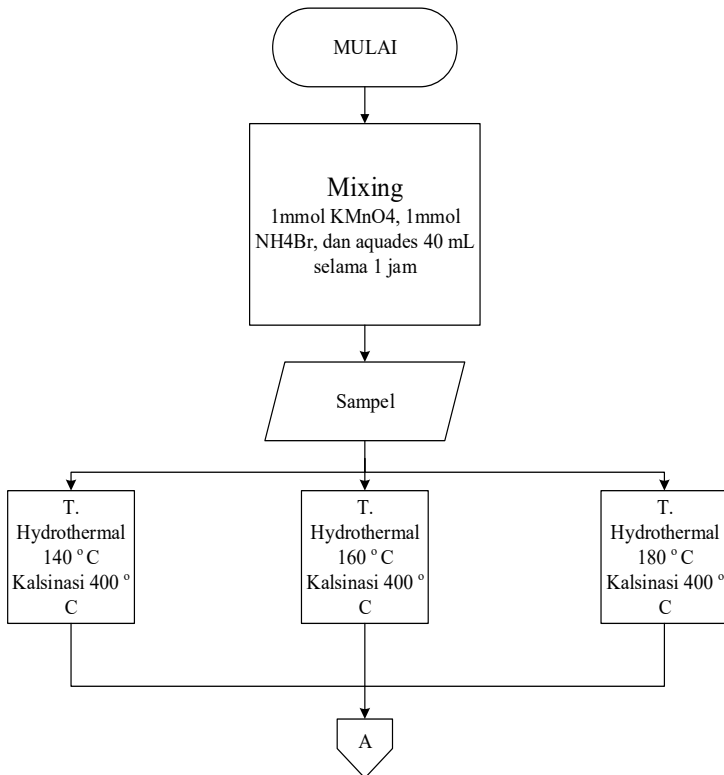
a. *Galvanostatic charge-discharge*

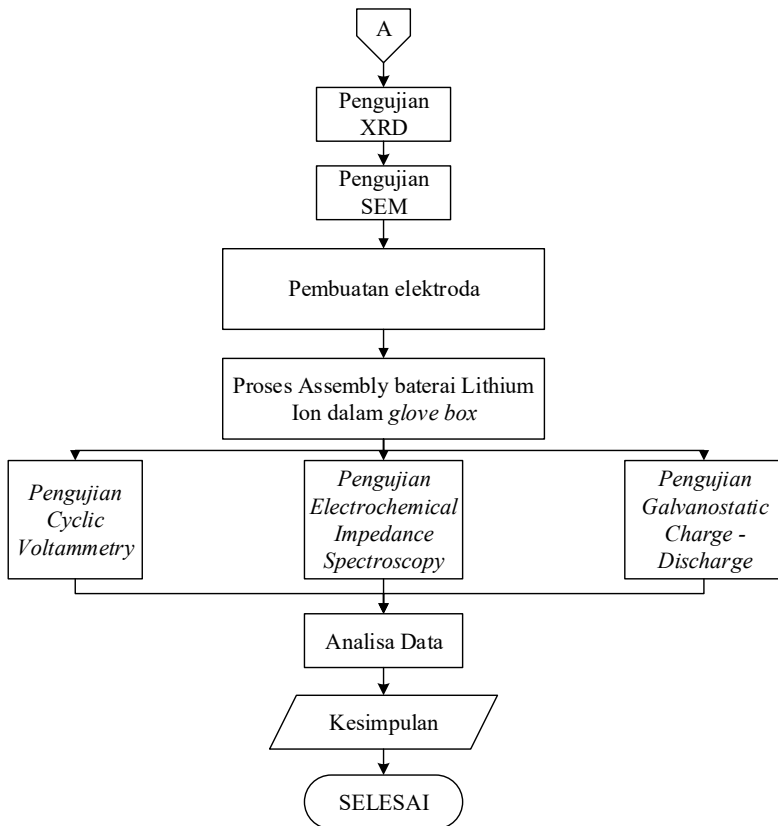
b. *Cyclic Voltametric (CV)*

c. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS)



3.3 Diagram Alir Penelitian





Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian



3.4 Metode Penelitian

Untuk memperoleh hasil yang maksimal dari penelitian ini, maka dilakukan beberapa tahapan penelitian, yaitu:

3.4.1 Sintesis MnO_2

Proses sintesis anoda MnO_2 dimulai dengan mencampurkan prekursor 1 mmol KMnO_4 dan 1 mmol NH_4Br pada 40ml aquades yang kemudian diaduk dengan magnetic stirrer selama 1 jam. Massa KMnO_4 pada 1 mmol adalah 0.158032 gram sedangkan 1 mmol NH_4Br adalah 0.0974 gram. Proses pencampuran KMnO_4 dan NH_4Br dapat dilihat pada gambar 3.2. Saat pencampuran kedua prekursor tersebut, tampak warna larutan menjadi berwarna ungu.



Gambar 3.2 Larutan yang didapat dari hasil pencampuran dengan *magnetic stirring*

Hasil pengadukan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam *polytetrafluoroethylene* (PTFE). Lalu PTFE yang sudah ditutup rapat dimasukkan ke dalam autoclave untuk proses hidrotermal. Pada saat proses hidrotermal berlangsung, autoclave dipanaskan pada temperatur (140°C , 160°C , dan 180°C) selama 24 jam di dalam furnace. Didapatkan hasil berupa larutan keruh seperti tampak pada gambar 3.3



Gambar 3.3 Hasil yang didapat setelah proses hidrotermal

Kemudian dilakukan proses *centrifuge* dan pencucian menggunakan *aquades* agar KBr yang larut dalam air dapat dibuang. Lalu dilakukan proses pengeringan pada temperatur 80°C sampai benar-benar kering. Hasil yang diperoleh seperti pada gambar 3.4



Gambar 3.4 Hasil yang diperoleh setelah proses *drying*

3.4.2 Proses Kalsinasi

Setelah sintesis hidrotermal selesai, dilakukan proses kalsinasi yang bertujuan untuk mengeliminasi senyawa yang berikatan secara kimia yaitu Hidrogen. Proses kalsinasi dilakukan dalam temperatur (400°C) selama 3 jam.



Gambar 3.5 Hasil yang diperoleh setelah proses kalsinasi

3.5 Pembuatan Sel Baterai Ion Lithium

Pembuatan sel baterai ion lithium dengan anoda MnO_2 dilakukan di Lipi-Fisika namun pembuatan lembar anoda MnO_2 dilakukan di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi ITS. Komposisi untuk pembuatan lembar anoda MnO_2 adalah 80wt% dari material aktif MnO_2 , 5wt% CMC (carboxymethyl cellulose), 15wt% *Acetylene Black* (AB). Material aktif, AB, dan CMC dilarutkan dalam *aquades*, kemudian dilapiskan ke lembaran tembaga (*copper foil*) yang berfungsi sebagai *current collect*. Kemudian elektroda dikeringkan pada temperatur 80°C selama 12 jam. Proses selanjutnya dilakukan di Lipi-Fisika yaitu dipress menggunakan mesin press agar berat dan tebal elektroda yang dihasilkan homogen. Kemudian perakitan baterai menggunakan coin tipe CR2023 (gambar 3.6) dilakukan di dalam *glove box* yang dialirkan gas argon. Dalam pengujian ini, MnO_2 diposisikan sebagai katoda dan Lithium metal sebagai anoda, namun pada aplikasinya MnO_2 akan digunakan sebagai anoda. Elektrolit yang digunakan adalah LiPF_6 dan separator *polypropylene*.

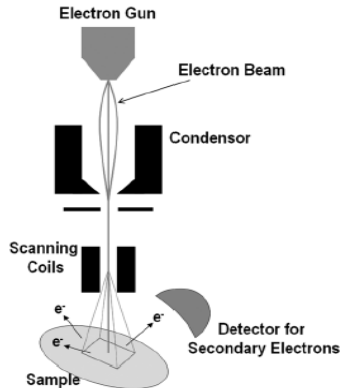


Gambar 3.6 Sel coin baterai ion lithium tipe CR2023



3.6 Pengujian Karakterisasi Material

3.6.1 Pengujian SEM



Gambar 3.7 Skema Alat Uji SEM (Nuha, 2008)

Pada prinsipnya *Scanning Electron Microskopi* (SEM) berfungsi sebagai *tools* (peralatan) untuk melihat ukuran partikel serta struktur permukaan material dengan resolusi tinggi. Adapun cara kerja dari SEM adalah *electron gun* memproduksi *electron beam*, anoda menangkap *electron beam* untuk kemudian diarahkan kesampel kemudian serangkaian lensa magnetik memfokuskan beam ini dan menembakkan ke sampel, *scanner* membaca struktur permukaan sampel selanjutnya menangkap sinyal dari *secondary* dan *back scattered electron* untuk dikirim ke sistem kontrol sehingga dapat dilihat gambarnya pada monitor dan dapat dicetak bila diperlukan.

Pengujian SEM dilakukan dalam 2 tahap:

a. Tahap preparasi

Sampel berupa serbuk diletakkan pada holder yang telah diberikan carbon tape

b. Tahap pengujian

Serbuk yang telah diletakkan pada holder dimasukkan ke dalam mesin uji, kemudian gambar muncul pada layar computer.

Pengujian ini menggunakan mesin SEM Inspect S50 yang ditunjukkan seperti gambar 3.8 dilakukan di Laboratorium karakterisasi, Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS.



Gambar 3.8 alat SEM

3.6.2 Pengujian Analisa Difraksi Sinar X (XRD)

Pengujian XRD dilakukan di laboratorium karakterisasi, Jurusan Teknik Material dan Metalurgi dengan menggunakan alat Philip Analytical, sinar-X menggunakan *range* sudut yang tergolong sudut panjang yaitu 10° - 90° dan menggunakan panjang gelombang $\text{CuK}\alpha$ sebesar $1,54056 \text{ \AA}$. Pengujian XRD dilakukan pada sampel dengan variasi temperatur hidrotermal. Tahap pertama yang dilakukan dalam analisa sinar-X adalah preparasi spesimen. Sampel ditempatkan pada titik fokus hamburan sinar-X yaitu tepat di tengah-tengah *plate* yang digunakan sebagai tempat yaitu sebuah plat tipis yang berlubang di tengah menggunakan perekat pada sisi baliknya agar pelet tidak jatuh ketika pelat diputar. Sedangkan untuk spesimen berupa serbuk menggunakan pelat yang di atasnya ditutup menggunakan plastik.



Gambar 3.9 Skema Alat Uji XRD (huang,2010)

Secara umum prinsip kerja XRD ditunjukkan oleh Gambar 3.9. Pengujian XRD memanfaatkan difraksi dari sinar-X. Generator tegangan tinggi berfungsi sebagai catu daya sumber sinar-X.

1. Sampel berbentuk pelet diletakkan diatas tatakan yang dapat diatur.
2. Berkas sinar-X didifraksikan oleh sampel dan difokuskan melewati celah ,kemudian masuk ke alat pencacah. Apabila sampel berputar sebesar 2θ maka alat berputar sebesar θ .
3. Pola difraksi sinar-X direkam dalam bentuk kurva intensitas terhadap sudut difraksi.

3.7 Pengujian Performa Elektrokimia

3.7.1 *Galvanostatic charge/discharge*

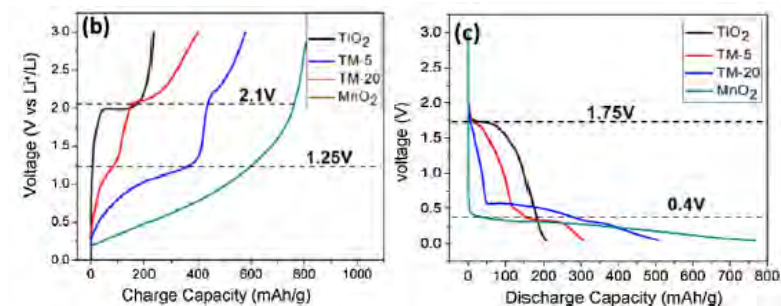
Pengujian *charge-discharge* digunakan untuk mengetahui kemampuan suatu material untuk menyimpan energi, menggunakan alat yang diperlihatkan pada gambar 3.10. Pengujian *charge/discharge* dilakukan di laboratorium Fisika Lipi menggunakan alat *Automatic Battery Cycler WonATech WBCS3000*. Nilai C yang digunakan adalah 0.5C. Kapasitas energi atau muatan dinyatakan dalam satuan mAh/gram. Tes *charge-discharge* dilakukan dengan kepadatan arus konstan. Kapasitas (Q) dapat dihitung berdasarkan waktu *charge-*



discharge menggunakan rumus $Q = I \times t$, dimana I adalah kerapatan arus dan t adalah waktu.



Gambar 3.10 Galvanostatic Charge/Discharge

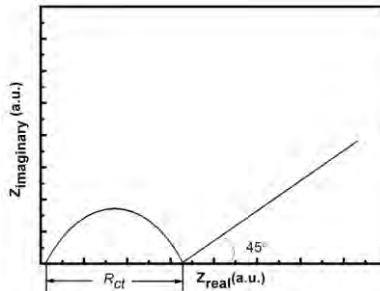


Gambar 3.11 Grafik *galvanostatic charge* (b) dan *discharge* (c) pada sampel yang berbeda pada 700 mA/g (Qiancheng, 2105)



3.7.2 *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) adalah suatu metode untuk menganalisa suatu elektroda terhadap sinyal potensial AC pada amplitudo rendah (~ 10 mV) dari rentang frekuensi yang sangat lebar. AC impedance spectroscopy merupakan teknik yang sangat bagus untuk menentukan parameter kinetic dari proses elektroda termasuk di dalam elektrolit, pasivasi layer, *charge transfer*, dan Li^+ diffusion. *Charge-transfer resistance* (R_{ct}) salah satu parameter yang penting untuk mengkarakterisasikan kuantitatif kecepatan sebuah reaksi elektroda. Biasanya, resistansi charge-transfer yang besar menunjukkan reaksi elektrokimia yang lambat. R_{ct} dapat dihitung dari electrochemical impedance spectroscopy dengan nilai sama dengan diameter setengah lingkaran didalam region medium-frekuensi, seperti gambar 3.12. Alat yang digunakan adalah HIOKI RM3544. Tegangan yang digunakan adalah 0.10 V dengan frekuensi 0.1 sampai 10,000 Hz.



Gambar 3.12 Contoh hasil kurva EIS dari sistem baterai ion lithium (huang,20110)

3.7.3 *Cyclic Voltametry (CV)*

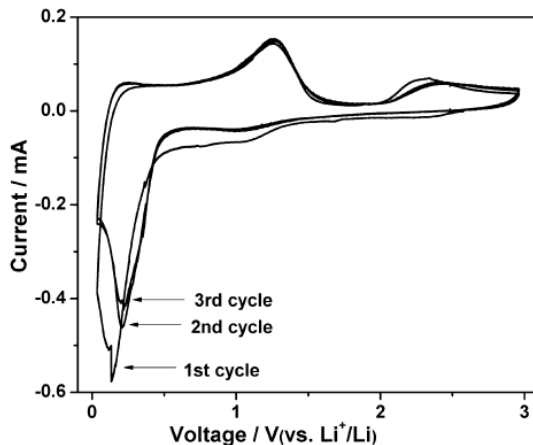
Voltametri merupakan suatu metode elektroanalisis yang didasarkan pada prinsip elektrolisis dari suatu larutan yang mengandung analit elektroaktif dan reaksi terjadi pada elektroda logam dengan larutan elektrolitnya. Elektroda pada sel elektrokimia terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda bantu, seperti yang diperlihatkan pada gambar 3.8.



Elektroda kerja adalah tempat terjadinya reaksi elektrokimia yang diamati seperti arus yang dihasilkan. Elektroda kerja yang umumnya berasal dari logam, bahan semikonduktor dan karbon. Fungsi elektroda pembanding adalah sebagai pembanding beda potensial pada elektroda dalam sel elektrokimia, biasanya menggunakan SCE calomel. Elektroda bantu merupakan elektroda yang berperan sebagai tempat berkumpulnya elektron sehingga arus dapat dilewatkan melalui sel tetapi tidak mempengaruhi reaksi pada elektroda kerja (elektroda bantu harus bersifat inert).



Gambar 3.13 Alat cyclic voltammetry AutoLab PGSTAT tipe 302N Metrohm



Gambar 3.14 Grafik hasil uji CV (Jingbo, 2014)

3.8 Rancangan Penelitian

Pengambilan data-data dari pengujian SEM, XRD, CV, EIS dan *Galvanostatic charge/discharge* diperlihatkan pada tabel 3.1

Tabel 3.1 Matriks pengujian anoda MnO_2

Konsentrasi NH_4Br (mmol)	Temperatur Hydrotermal ($^{\circ}\text{C}$)	Karakterisasi Material		Elektrokimia Baterai Ion Litium		
		XRD	SEM	Charge/discharge	CV	EIS
1	140	V	v	v	v	v
	160	V	v	v	v	v
	180	V	v	v	v	v

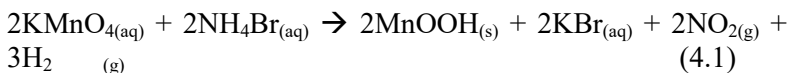
BAB IV

ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Sintesis MnO₂

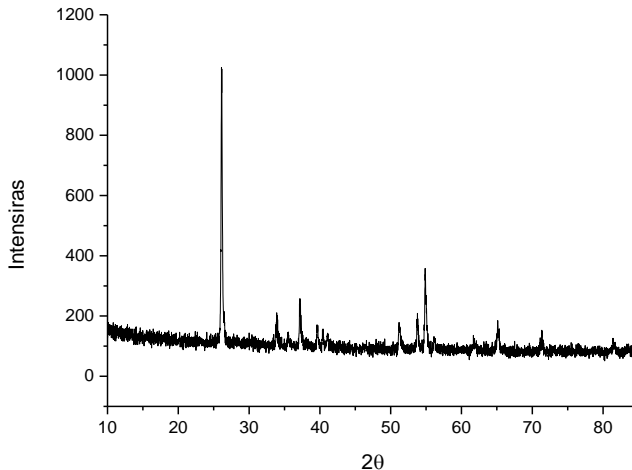
MnO₂ merupakan salah satu material yang bisa dijadikan sebagai anoda baterai lithium-ion, karena oksida dari logam transisi ini berpotensi dalam interkalasi ion lithium dan memiliki kapasitas penyimpanan yang tergolong tinggi. Pembentukan fasa α -MnO₂ dapat dilakukan dengan proses *hydrothermal* dilanjutkan proses kalsinasi. Sintesis MnO₂ melibatkan material KMnO₄ dan NH₄Br dicampur dengan *aquades* menggunakan alat *magnetic stirrer*. Perbandingan mol yang digunakan selama proses pencampuran adalah 1 mmol : 1 mmol dalam 40mL *aquades*. Massa KMnO₄ pada 1 mmol adalah 0.158032 gram sedangkan 1 mmol NH₄Br adalah 0.0974 gram. Sebelum proses *hydrothermal*, campuran dimasukkan ke dalam autoclave dengan volume 150 mL.

Proses *hydrothermal* melibatkan tekanan dan temperatur, dimana campuran dipanaskan pada temperatur tinggi pada wadah yang tertutup rapat (Byrappa, 2007). Keadaan tersebut dimaksudkan agar terjadi keseimbangan antara uap air dan larutan sehingga tidak ada uap air yang menguap dan komposisi larutan tetap. Pertumbuhan kristal terjadi karena adanya gradien temperatur yang diatur sedemikian rupa sehingga pada bagian yang lebih panas akan terjadi reaksi larutan, sedangkan pada bagian yang lebih dingin terjadi proses supersaturasi dan pengendapan kristal. Variasi temperatur yang digunakan pada penelitian ini adalah 140°C, 160°C, dan 180°C selama 24 jam menggunakan *muffle furnace*. Reaksi yang terbentuk dari proses tersebut adalah:





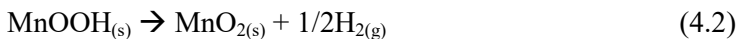
MnOOH terbukti terbentuk melalui pengujian XRD sesuai dengan JCPDS 01-088-0649. Gambar 4.1 menunjukkan hasil XRD dari hasil sintesis MnOOH.



Gambar 4.1 Hasil XRD MnOOH

Proses pencucian dengan *aquades* dilakukan untuk menghilangkan produk sisa dari reaksi *hydrothermal*. Senyawa yang menjadi produk sisa dari reaksi tersebut adalah KBr, NO₂, dan H₂. Pada NO₂ dan H₂ telah menguap namun senyawa KBr yang telah larut dalam air harus dilakukan pencucian untuk menjaga kemurnian dari fasa MnOOH yang terbentuk. Proses pengeringan dilakukan untuk menghilangkan air yang tersisa setelah pencucian. Temperatur yang digunakan adalah 80°C

Setelah pengeringan dilakukan proses kalsinasi, untuk mengeliminasi gugus (H) yang masih terkandung dalam hasil sintesis *hydrothermal*. Temperatur kalsinasi pada penelitian ini adalah 400°C selama 3 jam. Berikut merupakan reaksi yang terjadi selama proses kalsinasi:





a) b) c)
Gambar 4.2 Hasil sintesis Mangan Dioksida (α - MnO_2) a) 140°C, b) 160°C, dan c) 180°C

Berdasarkan pengamatan secara *visual* tidak ditemukan perbedaan yang signifikan terhadap ketiga sampel tersebut. Semua berbentuk serbuk dan berwarna hitam kecoklatan sesuai dengan MSDS MnO_2 yaitu berwarna hitam kecoklatan. Setelah proses kalsinasi, dilakukan uji karakterisasi dengan XRD (*X-ray Diffraction*) untuk mengetahui fasa yang terbentuk dan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) untuk mengetahui morfologi dari material MnO_2 .

4.2 Hasil Karakterisasi α - MnO_2

Tujuan dari uji karakterisasi dari penelitian ini adalah untuk mengetahui hasil sintesis yang terbentuk dan mengamati perbedaan sintesis yang telah dilakukan dengan variasi temperatur *hydrothermal* yaitu 140°C, 160°C, dan 180°C.

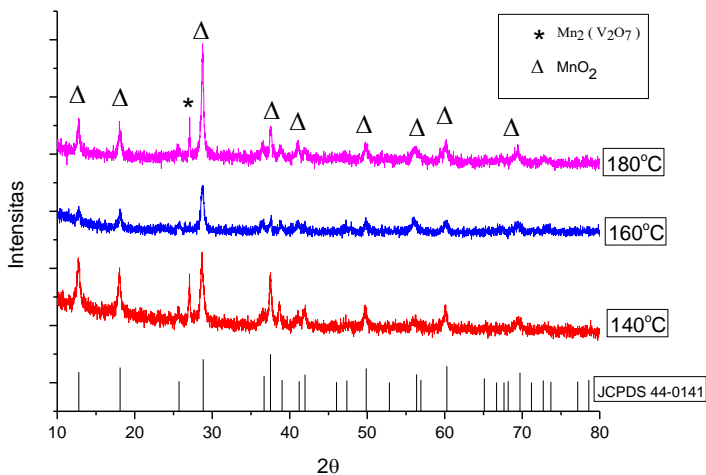
4.2.1 XRD (*X-ray Diffraction*)

Karakterisasi senyawa hasil sintesis menggunakan instrumen dengan range sudut $2\theta = 10^\circ$ -90° dan panjang gelombang sebesar 1.54060 Å. Pengujian dilakukan dengan mengambil sampel hasil sintesis berdasarkan perbedaan temperatur *hydrothermal* setelah dilakukan proses kalsinasi.



Identifikasi hasil XRD dilakukan dengan menggunakan software *High Score Plus* untuk mengetahui fasa-fasa yang terbentuk serta pengamatan struktur kristal pada sampel. Pada penelitian ini menggunakan *JCPDS card* no.44-0141 sebagai acuan dalam sintesis fasa alpha mangan dioksida.

Hasil pengujian XRD dengan variasi temperatur *hydrothermal* 140°C, 160°C, dan 180°C dapat dilihat pada Gambar 4.3 dimana hasil XRD semua sampel sudah kristalin dan sesuai dengan *JCPDS card* no.44-0141. Hal itu berarti dengan menggunakan proses sintesis metode *hydrothermal* telah mampu membentuk fasa α -MnO₂.

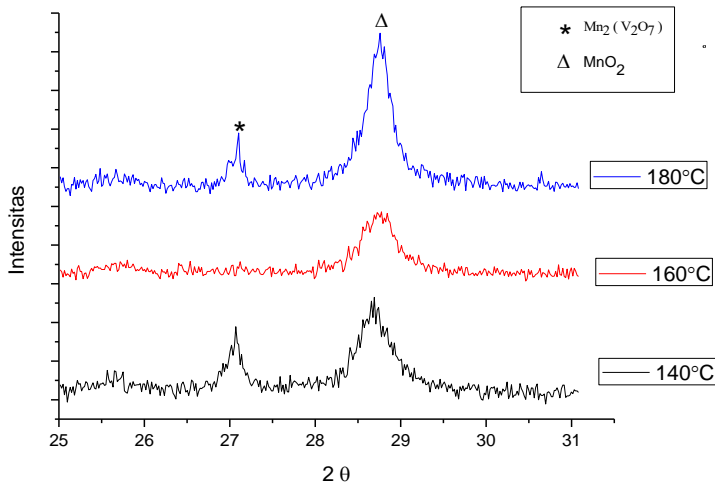


Gambar 4.3 Pola XRD pada serbuk MnO₂ variasi temperatur *Hydrothermal* 140°C, 160°C, dan 180°C

Pola difraksi sinar-x untuk serbuk MnO₂ ditunjukkan pada Gambar 4.3. Peak pada sampel dengan temperatur *hydrothermal* 160°C telah sesuai dengan *JCPDS card* no.44-0141 dan tidak ditemukannya puncak lain sebagai pengotor. Namun pada temperatur *hydrothermal* 140°C dan 180 °C ditemukan



puncak lain yang diduga sebagai pengotor pada $2\theta = 27.530$. Setelah dianalisa ternyata kemungkinan pengotor dari sampel tersebut adalah Manganese Vanadium Oxide ($Mn_2 (V_2O_7)$) sesuai dengan *JCPDS card* no. 01-089-0484 dengan sistem kristal *monoclinic*. Hal ini bisa terjadi kemungkinan karena teflon yang digunakan adalah teflon bekas sintesis sampel yang mengandung vanadium yaitu LiV_3O_8 . Kemungkinan vanadium yang masih menempel di dalam teflon ikut bereaksi selama proses hidrotermal berlangsung. Bentuk kristal dari $\alpha\text{-MnO}_2$ ini adalah tetragonal. Untuk memperjelas analisa mengenai ukuran kristal dan peak pengotornya dapat dilihat pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Pola difraksi sinar-x untuk sudut pendek 2θ 25 – 31, variasi temperatur hidrotermal

Material dengan variasi temperatur 180°C memiliki intensitas yang paling tinggi pada peak tertingginya yaitu 351.03, hal ini berarti material dengan temperatur hidrotermal 180°C merupakan material yang paling kristalin dibandingkan dengan variasi temperatur lainnya.



Untuk mengetahui pengaruh variasi temperatur *hydrothermal* terhadap ukuran kristalnya, dilakukan perhitungan menggunakan persamaan *Debye Scherrer* sesuai dengan persamaan 4.3 sebagai berikut.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \dots \dots \dots (4.3)$$

Dalam hal ini D adalah ukuran kristal (Å), λ adalah panjang gelombang yang digunakan dalam uji XRD yaitu 1.54056 Å, B adalah lebar setengah puncak (FWHM) dalam radian, θ adalah posisi sudut terbentuknya puncak. Untuk perhitungannya mengambil puncak tertinggi. Hasil perhitungannya tertera pada Tabel 4.1.

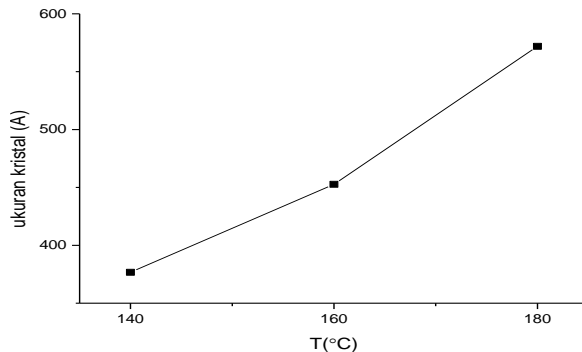
Tabel 4.1 Ukuran kristal MnO₂ dengan variasi temperatur *Hydrothermal* 140 °C, 160 °C, dan 180 °C

T (°C)	θ (°)	FWH M (°)	0.9 λ	B (rad)	Cos θ	D (Å)
140	14,345 3	0,2342	1,38650 4	0,003799 4	0,968 8	376,679
160	14,431	0,2007	1,38650 4	0,003162 7	0,968 4	452,697 8
180	14,406 8	0,1673	1,38650 4	0,002503 3	0,968 5	571,884 9

FWHM (Full Width at Half Maximum) yang terdapat pada puncak-puncak difraksi memiliki hubungan yang berbanding terbalik dengan besar kristal, semakin lebar *FWHM* yang dihasilkan pada pola maka semakin kecil ukuran kristal yang di dapat. Pada hasil perhitungan Tabel 4.1 terlihat bahwa terjadi kenaikan ukuran Kristal berturut-turut dari temperatur 140°C, 160°C sampai 180°C yaitu 37.6679 nm, 45.26978 nm, dan 57.18849 nm.



Setelah memperoleh nilai D dari setiap variasi temperatur *hydrothermal*, kemudian dibuat grafik perbandingan nilai D yang dapat dilihat pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5 Nilai ukuran kristal pada variasi temperatur *hydrothermal* 140°C, 160°C dan 180°C

Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur *hydrothermal* maka ukuran kristal yang dihasilkan akan semakin besar.

Tabel 4.2 Pengaruh Temperatur hidrotermal terhadap parameter kisi

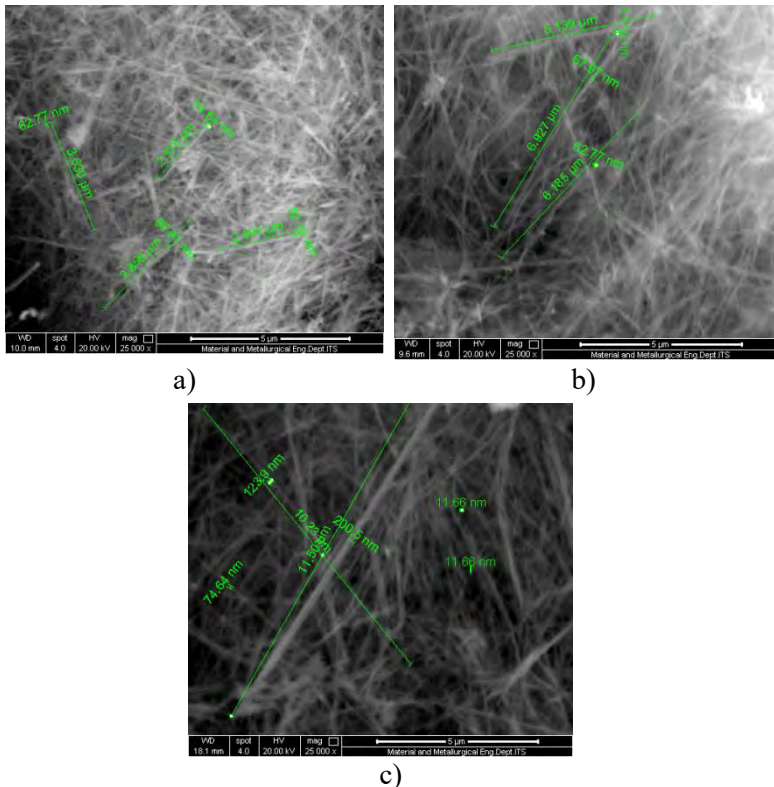
Parameter Kisi	JCPDS	Variasi Temperatur Hidrotermal		
	00-044-0141	140°C	160°C	180°C
a=b	9,7847	9,84	9,833	9,89
c	2,863	2,858	2,85	2,835

Berdasarkan perhitungan parameter kisi pada tabel di atas, diperoleh nilai a, b, dan c yang tidak jauh beda dengan JCPDS 00-044-0141. Hal ini membuktikan bahwa struktur kristal dari hasil sintesis MnO_2 adalah tetragonal dengan fasa α . Pada variasi temperatur 180°C memiliki ukuran a dan b lebih besar dibandingkan spesimen lainnya. Hal ini berarti terjadi sedikit pelebaran ukuran dari a dan b.



4.2.2 SEM (Scanning Electron Microscopy)

Karakterisasi senyawa hasil sintesis SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi dari Mangan Dioksida. Hasil uji SEM pada spesimen dengan variasi temperatur hydrothermal 140°C, 160°C dan 180°C ditunjukkan pada gambar 4.6 berikut.



Gambar 4.6 Hasil uji SEM dengan variasi temperatur hydrothermal a) 140°C, b) 160°C dan c) 180°C

Berdasarkan gambar 4.6 di atas, terlihat bahwa morfologi dari senyawa MnO_2 secara umum sudah homogen baik pada



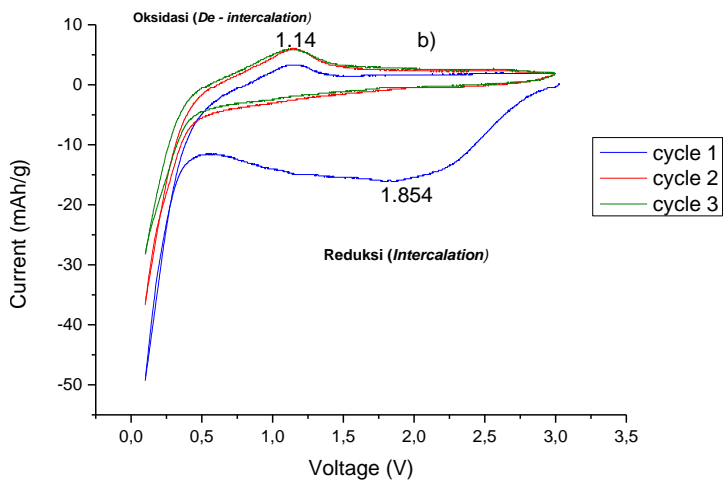
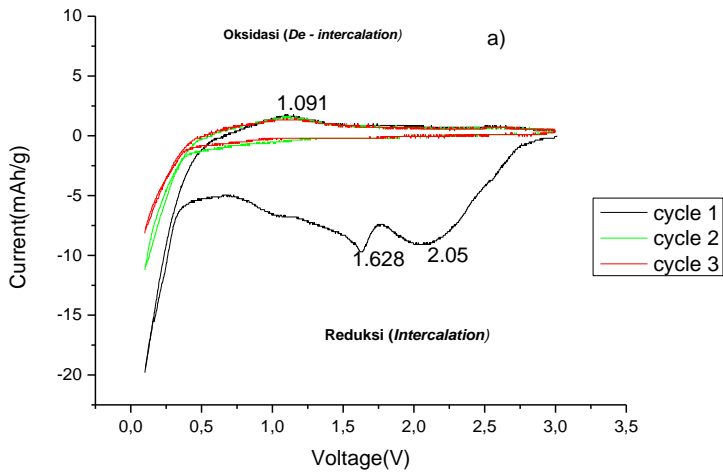
temperatur *hydrothermal* 140°C, 160°C maupun 180°C. Bentuk morfologi yang dihasilkan adalah bentuk *nanowire* dengan ukuran yang berbeda-beda tiap temperaturnya. Sebuah partikel dikatakan berbentuk *nanowire* apabila memiliki diameter kurang dari 10 nm sampai ratusan nanometer dengan panjang sampai orde mikrometer.

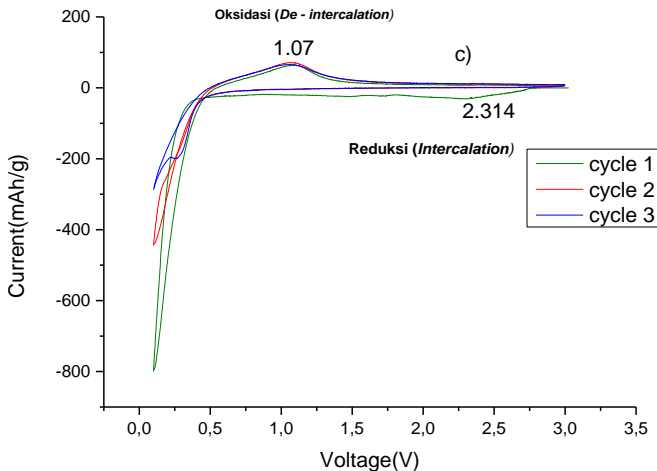
Pada temperatur 140°C rata-rata diameter partikelnya sekitar 52.13-98.91 nm. Ukuran diameter pada temperatur 160°C sekitar 62.77-81.59 nm. Sedangkan ukuran diameter pada temperatur 180°C sekitar 11.66-200.5 nm. Bisa dilihat bahwa semakin tinggi temperatur *hydrothermal* maka ukuran diameter yang dihasilkan pun semakin kecil. Dengan mengecilnya ukuran diameter pada tiap partikel, maka akan berpengaruh pada luas permukaannya yang semakin besar. Hal ini dibuktikan dengan pengukuran dari diameter beberapa partikel tiap temperatur yang makin menurun seiring dengan bertambahnya temperatur *hydrothermal*. Ukuran yang paling jelas bisa dibandingkan adalah diameternya. Panjang tiap partikel sulit untuk diukur dengan alat SEM. Dari hasil pengukuran diameter tiap sampel, sampel dengan variasi temperatur 160°C memiliki range diameter terkecil, kemungkinan hal ini dipengaruhi oleh tidak adanya pengotor dari sampel tersebut sehingga lebih homogen.

4.3 Hasil Analisa Pengujian Performa Elektrokimia

4.3.1 *Cyclic Voltammetry* (CV)

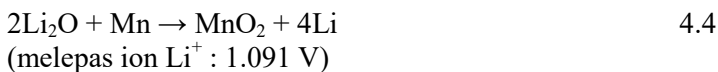
Pada gambar 4.7, diperlihatkan hasil CV sampel MnO_2 dengan variasi temperatur hidrotermal 140°C, 160°C dan 180°C. dengan temperatur kalsinasi 400°C sebanyak 3 *cycles*.





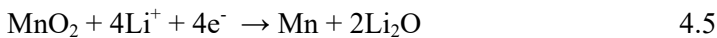
Gambar 4.7 Grafik voltamogram dari sampel MnO_2 dengan variasi temperatur hidrotermal a) 140°C , b) 160°C dan c) 180°C

Pada Gambar 4.7 a), adanya 1 puncak oksidasi pada tegangan 1.091 V selama 3 kali *cycle* sehingga menandakan terjadi proses de-interkalasi pada rangkaian baterai koin CR 2023. Kemudian juga terbentuk 2 puncak reduksi pada titik tegangan 2.05 V dan 1.63 V pada *cycle* 1 yang menandakan adanya proses interkalasi. Proses interkalasi hanya terjadi pada *cycle* 1 disebabkan oleh adanya pembentukan lapisan SEI yang tidak terdekomposisi secara sempurna yang menghambat terjadinya proses interkalasi pada *cycle* 2 dan 3. Puncak oksidasi pada 1.091 V terbentuk dengan penghilangan empat ion Li^+ pada Li_2O sesuai dengan persamaan 4.4 di bawah ini:





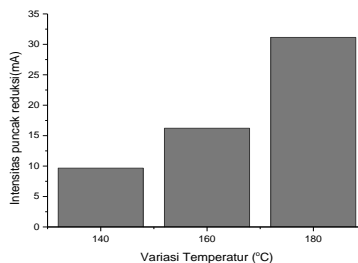
Pada Gambar 4.7 b) puncak oksidasi terjadi pada tegangan 1.14 V selama 3 kali *cycle* dan puncak reduksi terjadi pada tegangan 1.854 V hanya pada *cycle* pertama. Sedangkan pada grafik c) puncak oksidasi terjadi pada tegangan 1.07 V dan puncak reduksi terjadi pada 2.3146 V. Grafik pada gambar b) dan c) memiliki bentuk grafik yang hampir sama yaitu mengalami satu kali puncak oksidasi setiap *cycle*-nya dan 1 kali reduksi pada *cycle* pertama. Berikut merupakan reaksi yang terjadi saat *discharge* yaitu reaksi reduksi:



Apabila dibandingkan berdasar intensitas puncak oksidasi reduksi, grafik c) memiliki intensitas tertinggi. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 4.3 berikut.

Tabel 4.3 Intensitas puncak berdasarkan variasi temperatur hidrotermal

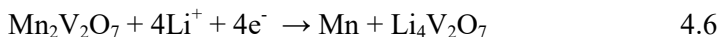
No.	Variasi Temperatur Hidrotermal (°C)	Intensitas puncak	
		Oksidasi (mA)	Reduksi (mA)
1	140	1.74	-9.67
2	160	6.062	-16.23
3	180	65.759	-31.138



Gambar 4.8 Grafik perbandingan nilai intensitas puncak reduksi pada variasi temperatur hidrotermal 140 °C, 160 °C dan 180 °C



Baterai dengan variasi temperatur hidrotermal 180°C memiliki intensitas yang jauh lebih tinggi dibanding dengan 140 °C dan 160 °C disebabkan karena ukuran kristalnya yang paling besar. Dengan meningkatnya ukuran kristal, maka ion Li^+ yang berinterkalasi akan semakin banyak dan mengakibatkan intensitas oksidasi dan reduksi yang dihasilkan pun akan semakin tinggi. Ditemukannya pengotor yang berakibat pada tingkat difusivitas yang menurun yang berpengaruh pada polarisasi pada interkalasi dan deinterkalasi menjadi tak meningkat secara signifikan. Reaksi yang mungkin terjadi saat proses *discharge* dengan pengotor $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ adalah sebagai berikut



Berdasarkan reaksi tersebut, kemampuan $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ dalam menyerap ion lithium hampir sama dengan MnO_2 yaitu 4Li^+ . Hal ini berarti keberadaan pengotor $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ mempengaruhi performa baterai dari anoda MnO_2 . Keberadaan pengotor ini bisa menjadi merugikan bisa jadi menguntungkan. Dengan adanya dua fasa dalam satu anoda ini akan mengganggu transfer elektron dari anoda MnO_2 yang bisa menurunkan intensitas oksidasi dan reduksi. Hal ini mungkin terjadi pada baterai dengan variasi temperatur hidrotermal 140°C sehingga intensitas redoks nya sangat kecil. Namun bisa saja menjadi menguntungkan apabila tidak adanya rebutan ion lithium antara MnO_2 dengan $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ karena penyerapan ion lithium yang merata. Hal ini bisa saja terjadi pada sampel dengan variasi temperatur 180°C sehingga menghasilkan performa yang lebih bagus.

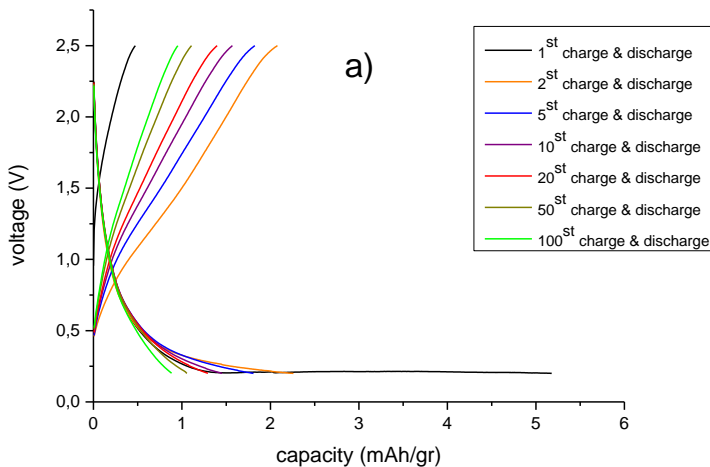
4.3.2 Hasil Analisa *Galvanostatic Charge – Discharge*

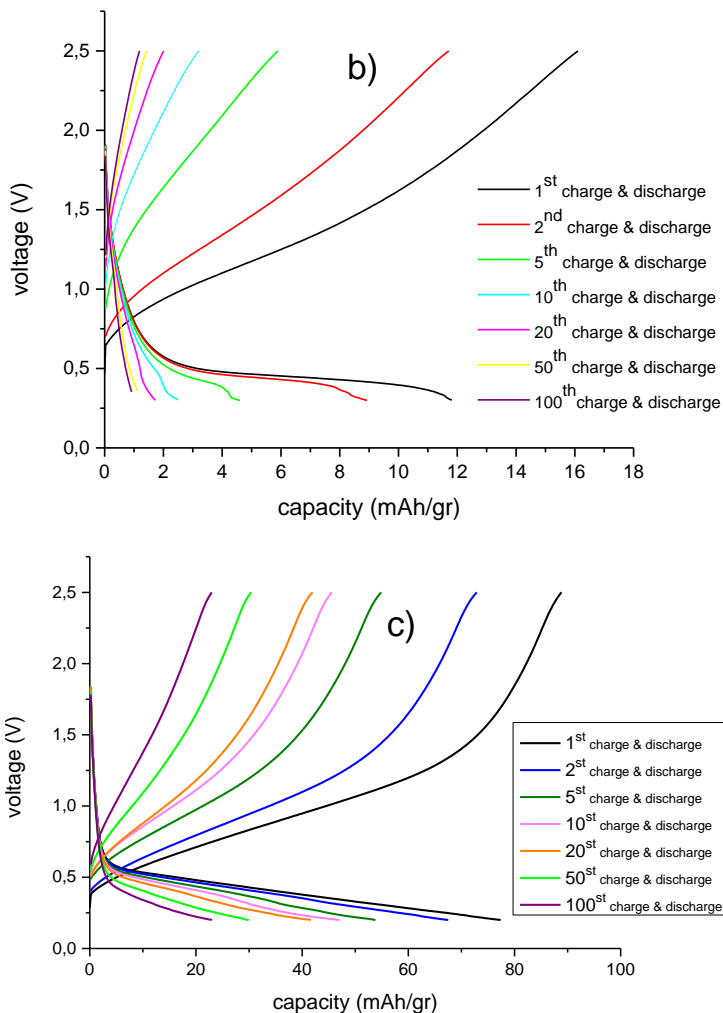
Pengujian *charge/discharge* digunakan untuk mengetahui kapasitas dan properties *cycle* dari komponen sel baterai. Sel baterai yang digunakan terdiri dari elektroda MnO_2 , Lithium metal, dan 1M LiPF_6 sebagai elektrolit. Pada proses *charging* Li^+ mengalami interkalasi masuk ke dalam material anoda (Li) dan



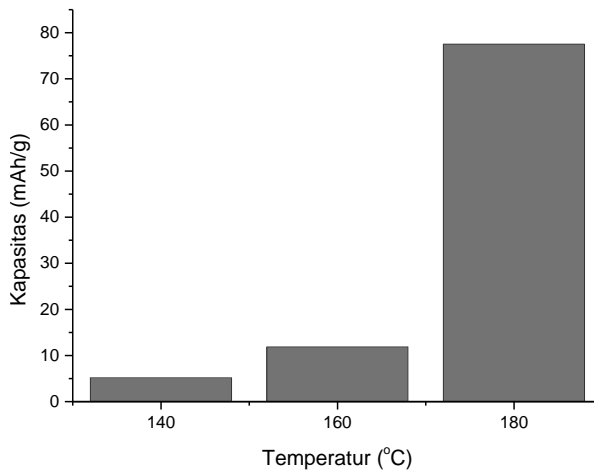
ketika discharging Li^+ mengalami de-interkalasi dari material anoda masuk ke MnO_2 . Pengujian *charge/discharge* dilakukan pada sel koin CR 2023 baterai ion lithium dengan elektroda MnO_2 dengan variasi temperatur 140°C , 160°C , dan 180°C yang sebelumnya telah diuji CV.

Pada pengujian awal *charge-discharge* maka baterai sel koin dengan material anoda MnO_2 diuji dengan $C - \text{rates}$ yang sama ($0,5\text{ C}$) tetapi dilakukan dengan berulang-berulang sampai *cycle* yang ke – 100. Sehingga nanti akan didapatkan grafik polarisasi pada masing-masing sampel. Grafik polarisasi ini bertujuan untuk mengetahui bagaimana perilaku baterai setelah dibebani arus yang sama dengan *cycle* yang panjang.





Gambar 4.9 Grafik polarisasi dari pengujian *charge-discharge* menggunakan arus yang sama (0,5 C) sampai 100 cycles dimana sampel dengan variasi temperatur hidrotermal a) 140°C, b) 160°C, dan c) 180°C



Gambar 4.10 Grafik perbandingan nilai kapasitas spesifik pada cycle 1 dengan variasi temperatur hidrotermal 140°C, 160°C, dan 180°C

Berdasarkan gambar 4.9 dan 4.10 diatas, hasil dari pengujian *charge-discharge* dengan arus yang sama sampai 100 *cycles* dari ketiga sampel tersebut, sampel yang mempunyai nilai kapasitas spesifik yang tinggi adalah pada sampel dengan temperatur hidrotermal 180°C. Pada sampel dengan temperatur hidrotermal 140 °C memiliki kapasitas sebesar 5.185 mAh/g pada cycle pertama dan 0.872 mAh/g pada cycle ke 100. Pada sampel dengan temperatur hidrotermal 160 °C memiliki kapasitas sebesar 11.88 mAh/g pada cycle 1 dan terjadi penurunan hingga cycle 100 sebesar 0.99 mAh/g. Sampel dengan temperatur hidrotermal 180°C memiliki kapasitas spesifik dari 77.54 mAh/g menurun sampe *cycle* ke 100 sebesar 23.26 mAh/g. Walaupun telah sampai pada 100 cycle, sampel ini tetap memiliki kapasitas spesifik tertinggi dibandingkan dengan sampel lainnya. Dengan tingginya kapasitas spesifik dari sampel ini, berarti elektroda MnO_2 tersebut memiliki kapasitas penyimpanan ion Li^+ yang paling tinggi

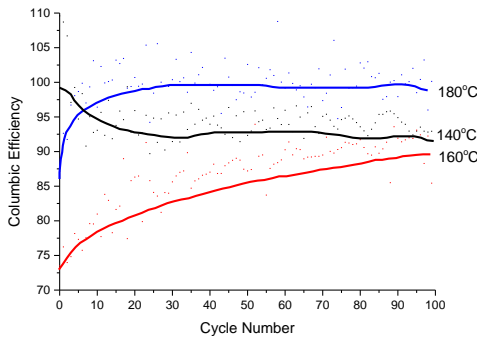


dibandingkan dengan variasi temperatur lainnya. Sesuai dengan pengujian CV yaitu sampel dengan temperatur hidrotermal 180°C memiliki intensitas tertinggi. Hal ini dipengaruhi oleh ukuran kristal yang paling besar. Dengan membesarnya ukuran kristal, berarti *space* untuk interkalasi ion Li^+ akan semakin lebar sehingga kapasitas penyimpanannya juga semakin besar. Selain itu juga semakin tinggi tingkat kristalinnya maka kapasitasnya akan semakin stabil. Apabila dilihat dari ukuran morfologi dari pengujian SEM, material ini memiliki dimensi partikel yang paling panjang dan diameter paling kecil sehingga mampu memperluas permukaan partikel yang nantinya memperluas *space* untuk interkalasi lithium.

Tabel 4.4 Penurun Stabilitas kapasitas spesifik

Temperatur Hidrotermal(°C)	Kapasitas spesifik(mAh/g)		Penurunan Stabilitas(%)
	cycle 1	cycle 100	
140	5,185	0,872	83,18225651
160	11,88	0,99	91,66666667
180	77,54	23,26	70,00257931

Apabila dilihat dari penurunan stabilitas kapasitas spesifiknya, sampel dengan temperatur 180°C memiliki penurunan stabilitas paling kecil yaitu 70.002%. Hal ini menunjukkan bahwa sampel ini memiliki stabilitas yang lebih baik dibandingkan dengan temperatur lain. Baterai yang dikatakan bagus tidak hanya dilihat dari kapasitas ataupun intensitas redoksnya, namun juga dilihat dari stabilitas dari baterai itu sendiri. Semakin kecilnya persentase penurunan stabilitasnya maka baterai tersebut memiliki stabilitas yang paling baik. Untuk memperkuat analisa tersebut, dibuat grafik *efficiency columbic* seperti Gambar 4.11 di bawah.



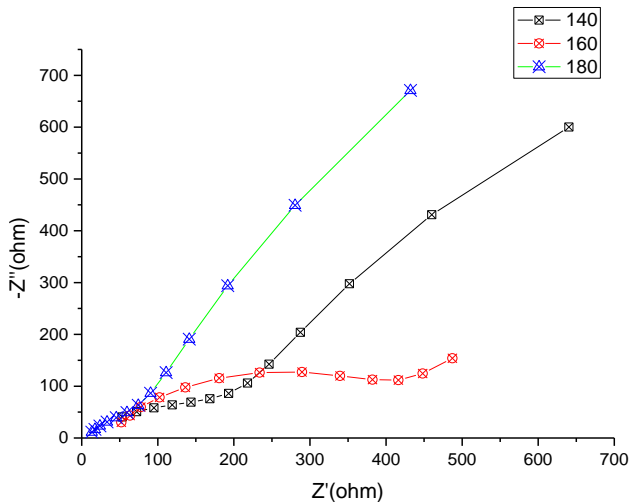
Gambar 4.11 Grafik *efficiency columbic* dari pengujian *charge-discharge* MnO_2 dengan variasi temperatur hidrotermal 140 °C, 160 °C dan 180 °C sampai 100 *cycles*.

Dari grafik *efficiency columbic* Gambar 4.11 di atas, menunjukkan bahwa sampel dengan variasi temperatur hidrotermal 180°C memiliki nilai *efficiency columbic* yang paling tinggi dan paling mendekati 100 diantara sampel lainnya. Ini semakin memperkuat hasil grafik polarisasi yang ditampilkan pada gambar 4.8. Apabila *efficiency columbic* baterai tersebut tinggi, berarti kemampuan *charge discharge*-nya seimbang dan interkalasi ion Li^+ -nya juga bagus. Namun pada Gambar 4.9 tersebut ditemukan suatu masalah yaitu efisiensi yang dihasilkan pada baterai 180°C ada yang melebihi 100%. Kemungkinan hal ini bisa terjadi karena adanya keterkaitan dari peran fungsi dari elektrolit LiPF_6 yang ikut memberikan ion lithiumnya berinterkalasi ke dalam MnO_2 sehingga terjadi peningkatan jumlah ion lithium saat proses *discharging*. Sehingga kapasitas pada saat *discharging* lebih tinggi dibandingkan dengan kapasitas *charging*.

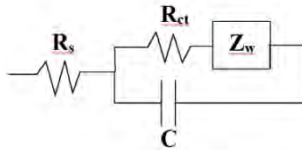


4.3.3 Hasil Analisa EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

Pengujian EIS dilakukan untuk mengetahui adanya proses interkalasi ion lithium yang terjadi antara *interface* pada anoda MnO_2 dan larutan elektrolit LiPF_6 . Bentuk grafik dari hasil pengujian EIS adalah bentuk *semicircle* dan *slopes*. Nyquist plot menunjukkan hubungan antara impedansi real (Z_{real}) dan impedansi imajiner (Z_{im}) pada frekuensi tertentu dimana impedansi real diletakkan pada sumbu-x dan impedansi imajiner pada sumbu-y. Dari hasil EIS akan berkaitan dengan hasil *galvanostatic charge-discharge*, perbandingan dari hasil pengujian XRD dan perhitungan ukuran kristal menggunakan persamaan *Debye Scherrer* serta ukuran morfologi hasil pengujian SEM. Penjelasan lebih detail mengenai hasil uji EIS dengan perbandingan temperatur 140°C , 160°C , dan 180°C dapat dilihat pada Gambar 4.12 di bawah ini



Gambar 4.12 Grafik EIS pada temperatur *hydrothermal* 140°C , 160°C , dan 180°C

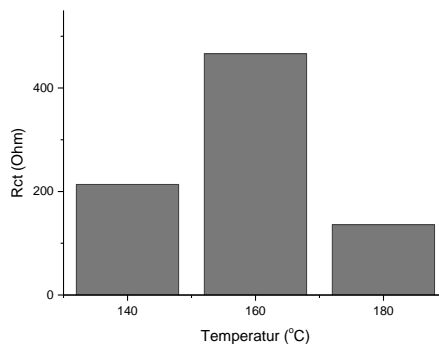


Gambar 4.13 Gambar equivalent pengujian EIS

Dari hasil plotting grafik maka didapat nilai *Resistive charge transfer* (R_{ct}) dan R_s yang ditampilkan pada Tabel 4.5 berikut.

Tabel 4.5 Nilai R_s dan R_{ct} pada temperatur *hydrothermal* 140 °C, 160 °C, dan 180 °C

T(°C)	$R_s(\text{Ohm})$	$R_{ct}(\text{Ohm})$
140	26,162	213,621
160	36,757	466,1619
180	12,108	135,78389



Gambar 4.13 Grafik perbandingan nilai R_{ct} variasi temperatur



Berdasarkan grafik tersebut, nilai R_{ct} terendah adalah yang memiliki ukuran kristal terbesar yaitu pada sampel dengan temperatur hidrotermal $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sebesar 135.78389 Ohm . Namun nilai R_{ct} pada temperatur 140°C dan 160°C berturut-turut sebesar 213.621 Ohm dan 466.1619 Ohm . Nilai R_{ct} bertujuan untuk mengetahui kemampuan sampel dalam transfer elektron. Semakin tinggi nilai R_{ct} maka proses transfer elektron akan semakin sulit. Sampel dengan nilai R_{ct} terendah memiliki tingkat proses de/interkalasi yang paling baik.

Apabila diamati berdasarkan nilai R_s , setiap sampel memiliki nilai yang berbeda dengan selisih sekitar 10 Ohm . R_s adalah tahanan dari elektrolit yang digunakan. Sampel dengan elektrolit yang sama yaitu LiPF_6 seharusnya memiliki nilai R_s yang sama pula. Hal ini disebabkan oleh jumlah tetesan elektrolit saat proses *assembling* tidak sama dan kurangnya akurasi dalam proses *clamping* sehingga mampu berpengaruh pada jumlah atau konsentrasi elektrolit di dalam baterai.

Pengujian ini adalah sebagai penguat alasan dari hasil pengujian CV dan *charge-discharge*. Berdasarkan pengujian CV dan *charge-discharge* material yang memiliki performa elektrokimia paling bagus adalah material dengan temperatur hidrotermal 180°C . Setelah analisa EIS, ternyata material ini memiliki nilai R_{ct} paling kecil. Sehingga dengan ketiga pengujian baterai tersebut, telah mampu menguatkan bukti bahwa material yang paling direkomendasikan untuk anoda baterai lithium-ion adalah MnO_2 melalui sintesis hidrotermal dengan temperatur 180°C .

Pada pengujian ini, karena sampel dengan variasi 160°C berbeda dengan variasi temperatur 140°C dan 180°C karena ada atau tidaknya pengotor, maka sampel tersebut tidak bisa dibandingkan. Jadi yang bisa dibandingkan hanya dengan variasi temperatur 140°C dan 180°C . Dikhawatirkan ada atau tidaknya pengotor tersebut mempengaruhi performa baterai itu sendiri.



(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Hasil dari penelitian tugas akhir ini bahwa telah berhasil disintesis bahan anoda α -MnO₂ dengan metode hidrotermal. Hasil yang didapat menunjukkan bahwa dengan meningkatnya temperatur hidrotermal maka akan memberikan efek pada morfologi dan ukuran kristal yang akan mempengaruhi performa elektrokimia dari baterai itu sendiri. Performa elektrokimia pada temperatur hidrotermal 180°C memiliki performa elektrokimia yang paling baik. Memiliki morfologi hasil SEM yang berbentuk *nanowire* menjadikan sampel ini memiliki kapasitas spesifik terbesar yaitu 77.54 mAh/g pada cycle pertama dan 23.26 pada cycle ke seratus. Sampel ini juga memiliki intensitas puncak oksidasi sebesar 65.759 mA dan intensitas puncak reduksi sebesar 31.138 mA. Nilai R_{ct} pada sampel ini adalah paling kecil dibanding sampel lainnya yaitu 135.78389 Ohm. Tingkat kristalinitas yang tinggi dan diameter partikel yang kecil menjadikan *space* difusi ion dari Li⁺ semakin luas sehingga meningkatkan kapasitas dan intensitas oksidasi reduksi dari baterai lithium ion. Dari hasil yang didapat memperlihatkan MnO₂ dengan variasi temperatur hidrotermal 180°C memiliki potensi yang besar sebagai material anoda untuk baterai ion lithium. Untuk sampel dengan variasi temperatur 160°C tidak bisa dibandingkan dengan sampel 140°C dan 180°C dikarenakan ada atau tidaknya pengotor dari masing-masing sampel.

5.2 Saran

Untuk penelitian selanjutnya terdapat beberapa saran yang perlu diperhatikan:

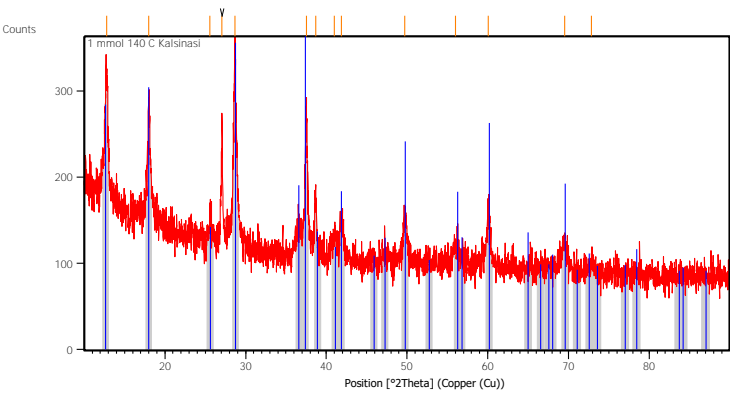
1. Teflon yang digunakan sebaiknya teflon yang baru atau bekas dari teflon penggunaan bahan material yang sama karena akan berpengaruh pada tingkat kemurnian dari hasil sintesis yang diperoleh.



2. Pembuatan material elektroda baterai sebaiknya menggunakan mesin, untuk mengontrol tebal dan berat material aktif yang dilapiskan ke *current collector*. Selain itu komposisi binder sebaiknya lebih besar agar material aktif tidak terlepas pada saat pengujian dan menghindari kehilangan kapasitas.
3. Untuk penelitian kedepan, agar memperoleh kapasitas anoda yang tinggi disarankan untuk menggunakan temperatur hidrotermal 180°C.
4. Untuk memperoleh analisa performa baterai yang maksimal, dipastikan hasil sintesa sebelum pengujian baterai tidak ditemukannya pengotor.

LAMPIRAN

MnO₂



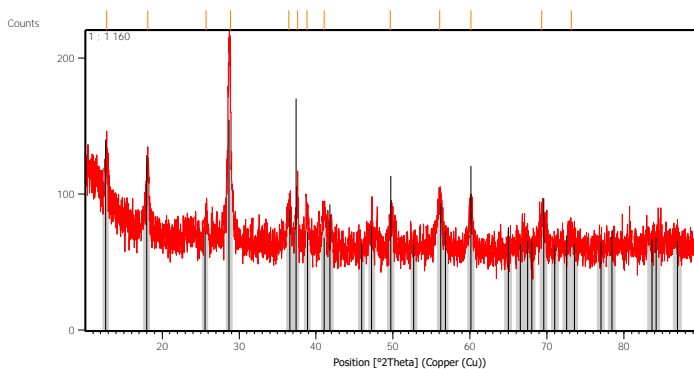
Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d- spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.7553	148.58	0.3346	6.94032	69.72
17.9914	126.79	0.2007	4.93052	59.49
25.5807	23.15	0.5353	3.48234	10.86
27.0800	146.39	0.1171	3.29285	68.69
28.6906	213.11	0.2342	3.11157	100.00

37.5133	170.57	0.1673	2.39757	80.04
38.6626	66.21	0.2007	2.32891	31.07
40.9668	30.87	0.4015	2.20308	14.49
41.8511	44.18	0.4684	2.15855	20.73
49.7296	54.13	0.4015	1.83348	25.40
55.9861	19.21	0.5353	1.64251	9.01
60.0941	60.65	0.4015	1.53968	28.46
69.5340	31.36	0.5353	1.35195	14.72
72.8513	10.13	0.8029	1.29836	4.75

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-044-0141	56	Manganese Oxide	-0.109	0.674	Mn O ₂



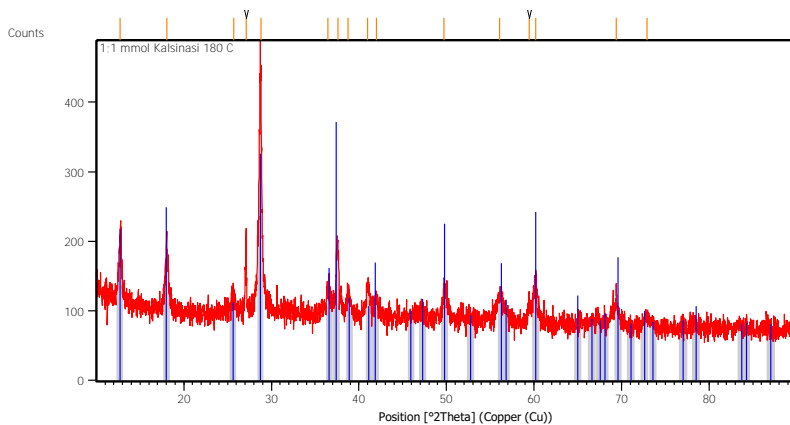
Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.8096	32.03	0.4684	6.91099	24.30
18.1364	49.71	0.2676	4.89142	37.70
25.7364	17.26	0.4684	3.46163	13.09
28.8620	131.85	0.2007	3.09347	100.00
36.4810	24.00	0.4015	2.46301	18.20
37.6061	43.38	0.1338	2.39187	32.90
38.7985	27.93	0.2676	2.32106	21.18

41.0282	25.73	0.4015	2.19992	19.51
49.6788	22.85	0.3346	1.83523	17.33
56.0707	38.06	0.3346	1.64023	28.87
60.1573	28.15	0.4015	1.53822	21.35
69.3411	20.30	0.6691	1.35524	15.39
73.2137	9.68	0.8029	1.29282	7.34

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-044-0141	34	Manganese Oxide	-0.137	0.435	Mn O2



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.7144	90.64	0.1673	6.96255	25.82
18.0841	73.88	0.3346	4.90545	21.05
25.6718	19.45	0.4015	3.47020	5.54
27.1016	95.59	0.1338	3.29028	27.23
28.8136	351.03	0.1673	3.09856	100.00
36.4829	41.52	0.2676	2.46288	11.83
37.6371	92.99	0.2676	2.38997	26.49

38.7624	32.99	0.3346	2.32314	9.40
41.0227	40.74	0.4684	2.20021	11.61
41.9788	27.56	0.4015	2.15228	7.85
49.7290	49.63	0.2676	1.83350	14.14
56.0654	33.90	0.5353	1.64038	9.66
59.4458	33.13	0.2007	1.55492	9.44
60.1982	55.01	0.3346	1.53727	15.67
69.3935	40.66	0.2007	1.35434	11.58
72.8954	14.42	0.8029	1.29768	4.11

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	00-044-0141	44	Manganese Oxide	-0.089	0.495	Mn O2

Name and formula

Reference code:	00-044-0141
Compound name:	Manganese Oxide
Common name:	α -Mn O ₂
Empirical formula:	MnO ₂
Chemical formula:	MnO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	I4/m
Space group number:	87
a (Å):	9.7847
b (Å):	9.7847
c (Å):	2.8630
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	4.21
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	274.10
Z:	8.00

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Inorganic

Quality:

Star (S)

Comments

Color:

Black

Creation Date:

3/24/1993

Modification Date:

1/11/2011

Analysis:

Chemical analysis showed a residual Li^+ content of only 0.029 wt.% and a residual H content of 0.03 wt.% (equivalent to a residual " H_2O " content of 0.29 wt.%)

Color:

Black

General Comments:

Validated by Rietveld structure refinements using both X-ray and neutron diffraction data

Sample Preparation:

Prepared by acid treatment of " Li_2MnO_3 " (prepared from electrolytic " MnO_2 " and " $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ " at 800 C) with 1-5M " H_2SO_4 " at ~90 C and dried overnight at 300 C.

References

Primary reference:

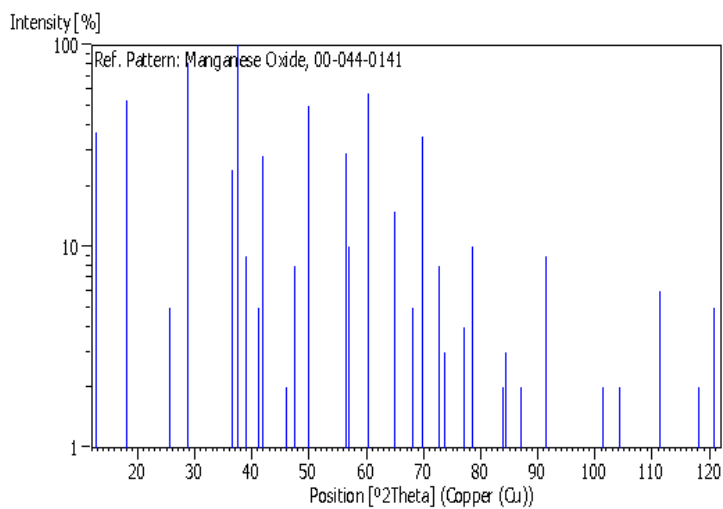
Liles, D., Rossouw, M., Thackeray, M., Div. Mater. Sci. & Tech., CSIR, Pretoria, South Africa., *Private Communication*, (1992)

Peak list

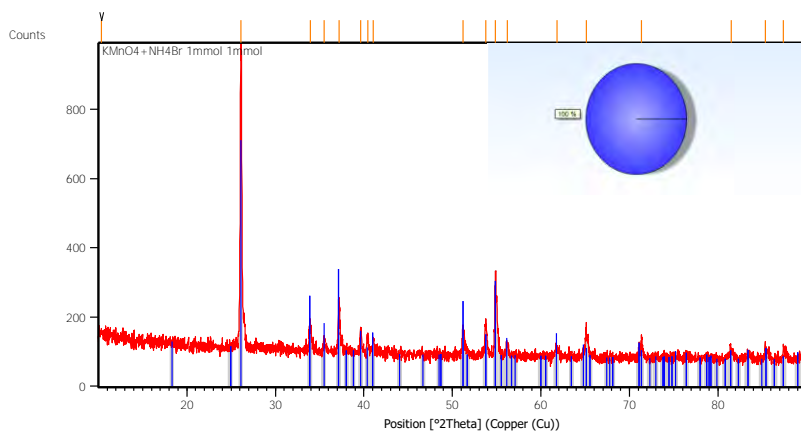
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I
<u>[%]</u>						
1	1	1	0	6.91900	12.784	
37.0						
2	2	0	0	4.89500	18.108	
53.0						
3	2	2	0	3.46200	25.712	
5.0						
4	3	1	0	3.09300	28.842	
82.0						
5	4	0	0	2.44700	36.697	
24.0						
6	2	1	1	2.39500	37.523	
100.0						
7	3	3	0	2.30700	39.011	
9.0						
8	4	2	0	2.18800	41.226	
5.0						
9	3	0	1	2.15100	41.969	
28.0						
10	3	2	1	1.96990	46.038	
2.0						
11	5	1	0	1.91740	47.374	
8.0						
12	4	1	1	1.82730	49.865	
50.0						
13	4	4	0	1.73070	52.857	
1.0						
14	6	0	0	1.63080	56.373	
29.0						
15	4	3	1	1.61620	56.929	
10.0						
16	5	2	1	1.53420	60.276	
58.0						
17	0	0	2	1.43150	65.110	
15.0						
18	1	1	2	1.40130	66.693	

1.0					
19	7	1	0	1.38380	67.650
1.0					
20	2	0	2	1.37420	68.187
5.0					
21	5	4	1	1.34780	69.713
35.0					
22	2	2	2	1.32340	71.191
1.0					
23	3	1	2	1.29940	72.714
8.0					
24	7	3	0	1.28440	73.702
3.0					
25	4	0	2	1.23520	77.162
4.0					
26	3	3	2	1.21630	78.590
10.0					
27	6	6	0	1.15320	83.821
2.0					
28	5	1	2	1.14730	84.351
3.0					
29	7	4	1	1.11750	87.150
2.0					
30	6	0	2	1.07570	91.465
9.0					
31	7	1	2	0.99490	101.474
2.0					
32	6	4	2	0.98490	102.908
1.0					
33	8	5	1	0.97510	104.365
2.0					
34	2	1	3	0.93240	111.410
6.0					
35	6	6	2	0.89800	118.140
2.0					
36	4	1	3	0.88540	120.918
5.0					

Stick Pattern



MnOOH



Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
10.3455	13.24	0.4015	8.55088	1.60
26.1278	829.70	0.1338	3.41066	100.00
33.9241	85.16	0.1673	2.64256	10.26
35.5361	34.99	0.2007	2.52630	4.22
37.1896	156.98	0.1171	2.41769	18.92
39.6559	60.55	0.1673	2.27283	7.30
40.4208	41.45	0.2007	2.23157	5.00
41.0748	42.11	0.1673	2.19754	5.08
51.1934	79.15	0.1338	1.78444	9.54
53.7606	95.18	0.2007	1.70513	11.47
54.8854	243.24	0.1171	1.67282	29.32
56.1809	34.42	0.2676	1.63728	4.15
61.7993	24.11	0.4015	1.50123	2.91
65.1099	87.64	0.1004	1.43268	10.56

71.3695	62.55	0.1004	1.32162	7.54
81.4885	26.75	0.4015	1.18118	3.22
85.3764	26.76	0.1338	1.13706	3.22
87.4189	33.43	0.1224	1.11476	4.03

Pattern List: (Bookmark 4)

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Displacement [°2Th.]	Scale Factor	Chemical Formula
*	01-088-0649	48	Manganese Oxide Hydroxide	-0.039	0.510	Mn O (O H)

Pengotor

Name and formula

Reference code: 01-089-0484

Compound name:	Manganese Vanadium Oxide
Common name:	dimanganese divanadate(V), β -Mn ₂ (V ₂ O ₇)
Empirical formula:	Mn ₂ O ₇ V ₂
Chemical formula:	Mn ₂ (V ₂ O ₇)

Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/m
Space group number:	12
a (Å):	6.7129
b (Å):	8.7245
c (Å):	4.9693
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	103.5910
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	282.89
Z:	2.00
RIR:	2.61

Status, subfiles and quality

Status:	Diffraction data collected at non ambient temperature
Subfiles:	ICSD Pattern Inorganic
Quality:	Star (S)

Comments

ANX: A2B2X7
 Creation Date: 11/20/2008
 Modification Date: 1/19/2011
 ANX: A2B2X7
 Analysis: Mn2 O7 V2
 Formula from original source: Mn2 (V2 O7)
 ICSD Collection Code: 81994
 Calculated Pattern Original Remarks: Stable above 320 K (2nd
 ref., Tomaszewski), below P1-
 Temperature of Data Collection: 323 K
 Wyckoff Sequence: j i2 g d(C12/M1)
 Unit Cell Data Source: Single Crystal.

References

Primary reference: Liao, J.-H., Leroux, F., Payen,
 C., Guyomard, D., Piffard, Y.,
*Golden Book of Phase
 Transitions, Wroclaw, 1, 1,*
 (2002)
 Structure: Liao, J.-H., Leroux, F., Payen,
 C., Guyomard, D., Piffard, Y., *J.*
Solid State Chem., 121, 214,
 (1996)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I
1	1	1	0	5.22520	16.955	
13.7						
2	0	0	1	4.83020	18.353	
1.3						
3	0	2	0	4.36220	20.342	
5.8						

4	-1	1	1	3.93520	22.577
1.0					
5	1	1	1	3.25470	27.381
52.5					
6	2	0	0	3.25470	27.381
52.5					
7	0	2	1	3.23740	27.530
100.0					
8	-2	0	1	3.05720	29.187
49.1					
9	1	3	0	2.65630	33.715
12.0					
10	2	2	0	2.61260	34.296
19.9					
11	-2	2	1	2.50360	35.839
0.7					
12	2	0	1	2.44970	36.655
6.3					
13	-1	3	1	2.42770	36.999
4.1					
14	0	0	2	2.41510	37.199
3.0					
15	-1	1	2	2.36860	37.957
5.3					
16	1	3	1	2.23890	40.248
8.7					
17	-2	0	2	2.20460	40.902
4.7					
18	0	4	0	2.18110	41.363
4.9					
19	2	2	1	2.13590	42.280
1.5					
20	-3	1	1	2.11920	42.629
15.2					
21	3	1	0	2.11040	42.815
3.5					
22	0	2	2	2.11040	42.815
3.5					
23	1	1	2	2.05020	44.138
3.1					

24	0	4	1	1.98780	45.600
6.4					
25	-2	2	2	1.96760	46.095
13.9					
26	-1	3	2	1.87860	48.415
0.4					
27	2	4	0	1.81320	50.280
0.5					
28	-3	1	2	1.80620	50.488
1.2					
29	3	1	1	1.78990	50.981
2.2					
30	-2	4	1	1.77560	51.421
4.0					
31	2	0	2	1.75400	52.102
3.8					
32	-3	3	1	1.74670	52.336
2.6					
33	3	3	0	1.74180	52.494
3.8					
34	1	3	2	1.70750	53.632
20.1					
35	1	5	0	1.68570	54.382
3.2					
36	-4	0	1	1.66890	54.976
0.1					
37	2	4	1	1.63120	56.358
7.7					
38	4	0	0	1.63120	56.358
7.7					
39	-1	1	3	1.62740	56.502
3.6					
40	2	2	2	1.62740	56.502
3.6					
41	-1	5	1	1.62250	56.688
1.1					
42	0	4	2	1.61870	56.833
0.8					
43	0	0	3	1.61000	57.168
1.3					

44	-2	0	3	1.60080	57.527
1.2					
45	1	5	1	1.56230	59.083
7.5					
46	-4	2	1	1.55870	59.233
14.0					
47	-3	3	2	1.55870	59.233
14.0					
48	-2	4	2	1.55050	59.578
2.3					
49	3	3	1	1.54810	59.680
4.7					
50	4	2	0	1.52860	60.520
1.9					
51	-4	0	2	1.52860	60.520
1.9					
52	0	2	3	1.51040	61.327
0.2					
53	-2	2	3	1.50280	61.671
2.5					
54	1	1	3	1.46310	63.537
3.7					
55	0	6	0	1.45410	63.976
5.3					
56	-3	1	3	1.44930	64.213
1.7					
57	4	0	1	1.44590	64.383
0.5					
58	-1	3	3	1.43920	64.719
7.7					
59	3	1	2	1.43520	64.921
2.5					
60	-1	5	2	1.42340	65.527
3.2					
61	0	6	1	1.39240	67.176
0.1					
62	4	2	1	1.37250	68.283
3.3					
63	-3	5	1	1.36340	68.802
4.0					

64	3	5	0	1.36100	68.941
2.0					
65	1	5	2	1.34450	69.909
0.1					
66	2	6	0	1.32810	70.901
0.4					
67	-4	4	1	1.32550	71.061
1.3					
68	2	0	3	1.32550	71.061
1.3					
69	1	3	3	1.32200	71.278
0.5					
70	-2	6	1	1.31310	71.836
2.9					
71	4	4	0	1.30630	72.269
0.4					
72	3	3	2	1.30130	72.591
0.2					
73	0	4	3	1.29540	72.974
0.3					
74	-2	4	3	1.29060	73.290
0.4					
75	5	1	0	1.29060	73.290
0.4					
76	2	2	3	1.26820	74.803
1.5					
77	-5	1	2	1.26820	74.803
1.5					
78	-4	2	3	1.25470	75.749
1.1					
79	-4	4	2	1.25180	75.955
1.2					
80	2	6	1	1.25040	76.055
0.8					
81	0	6	2	1.24570	76.394
0.2					
82	-2	0	4	1.23050	77.512
1.0					
83	-1	1	4	1.22830	77.677
1.6					

84	1	7	0	1.22480	77.941
0.5					
85	4	0	2	1.22480	77.941
0.5					
86	-5	3	1	1.21830	78.436
0.1					
87	-2	6	2	1.21380	78.783
0.2					
88	0	0	4	1.20750	79.275
0.3					
89	4	4	1	1.20520	79.456
0.6					
90	-1	7	1	1.19940	79.918
0.8					
91	5	3	0	1.19060	80.629
1.4					
92	-2	2	4	1.18430	81.148
0.1					
93	5	1	1	1.18030	81.480
1.4					
94	4	2	2	1.18030	81.480
1.4					
95	1	7	1	1.17440	81.977
0.1					
96	-5	3	2	1.17220	82.164
0.1					
97	-3	1	4	1.16930	82.412
0.2					
98	0	2	4	1.16380	82.887
1.1					
99	3	1	3	1.15900	83.307
0.1					
100	-5	1	3	1.14530	84.532
0.1					
101	-1	3	4	1.14120	84.907
0.1					
102	2	4	3	1.13270	85.696
0.2					
103	1	1	4	1.13050	85.903
2.4					

104	1	5	3	1.13050	85.903
2.4					
105	-3	5	3	1.12410	86.512
1.4					
106	-4	4	3	1.12410	86.512
1.4					
107	-6	0	1	1.11880	87.024
1.3					
108	2	6	2	1.11880	87.024
1.3					
109	3	5	2	1.11750	87.150
2.0					
110	5	3	1	1.10230	88.663
0.3					
111	-4	0	4	1.10230	88.663
0.3					
112	-4	6	1	1.09630	89.278
0.1					
113	-3	3	4	1.09340	89.578
0.9					
114	4	6	0	1.08540	90.420
2.3					
115	3	3	3	1.08540	90.420
2.3					
116	-3	7	1	1.08260	90.719
0.2					
117	0	6	3	1.07910	91.096
0.3					
118	-2	6	3	1.07630	91.400
0.2					
119	-5	3	3	1.07360	91.696
2.4					
120	1	7	2	1.07360	91.696
2.4					
121	-2	4	4	1.07170	91.905
0.7					
122	-4	2	4	1.06870	92.238
0.6					
123	4	4	2	1.06870	92.238
0.6					

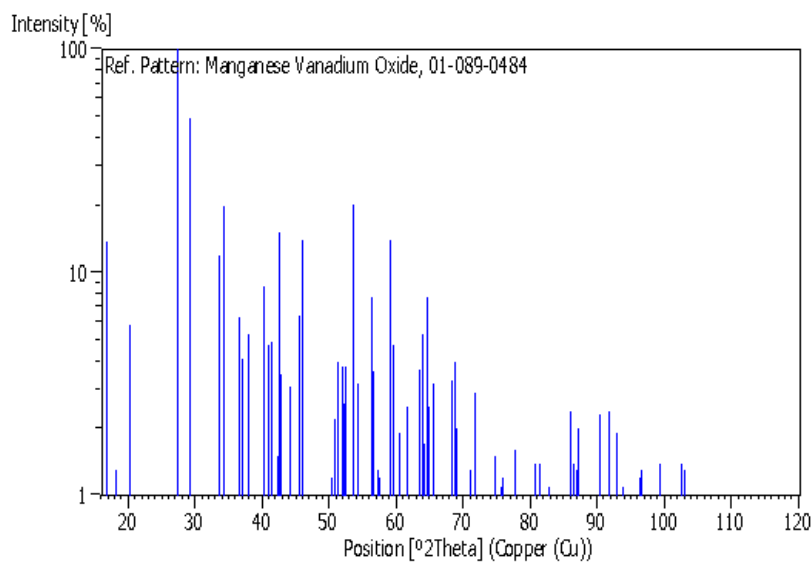
124	-5	5	1	1.06380	92.788
1.9					
125	0	8	1	1.06380	92.788
1.9					
126	1	3	4	1.06170	93.027
0.7					
127	-6	2	2	1.05960	93.266
0.7					
128	2	0	4	1.05520	93.773
1.1					
129	6	2	0	1.05520	93.773
1.1					
130	-4	6	2	1.05360	93.959
0.5					
131	5	5	0	1.04500	94.975
0.1					
132	5	1	2	1.04200	95.335
0.1					
133	2	8	0	1.03430	96.276
1.2					
134	-3	7	2	1.03250	96.499
1.3					
135	-5	5	2	1.03250	96.499
1.3					
136	4	0	3	1.03110	96.674
0.5					
137	3	7	1	1.02990	96.824
1.0					
138	4	6	1	1.02530	97.405
0.1					
139	2	2	4	1.02530	97.405
0.1					
140	-6	0	3	1.01910	98.202
0.2					
141	6	0	1	1.01110	99.254
1.4					
142	-1	5	4	1.01110	99.254
1.4					
143	-5	1	4	1.00610	99.926
0.4					

144	-1	7	3	0.99590	101.333
0.6					
145	-6	4	1	0.99590	101.333
0.6					
146	0	8	2	0.99390	101.615
0.2					
147	-2	0	5	0.99240	101.828
0.1					
148	-6	2	3	0.99240	101.828
0.1					
149	5	3	2	0.98720	102.574
1.4					
150	5	5	1	0.98390	103.055
1.3					
151	-4	4	4	0.98390	103.055
1.3					
152	2	6	3	0.97960	103.690
0.2					
153	-2	8	2	0.97750	104.004
0.9					
154	-3	5	4	0.97750	104.004
0.9					
155	6	4	0	0.97320	104.654
0.1					
156	-4	6	3	0.97320	104.654
0.1					
157	3	5	3	0.97140	104.930
0.1					
158	-2	2	5	0.96720	105.580
0.7					
159	0	0	5	0.96600	105.767
0.9					
160	-3	1	5	0.96600	105.767
0.9					
161	1	9	0	0.95810	107.025
0.2					
162	3	1	4	0.95810	107.025
0.2					
163	-5	3	4	0.95650	107.285
0.1					

164	1	5	4	0.95440	107.628
0.1					
165	1	7	3	0.95440	107.628
0.1					
166	-7	1	1	0.95240	107.957
0.1					
167	2	4	4	0.94950	108.440
0.3					
168	3	7	2	0.94660	108.929
0.1					
169	-1	9	1	0.94660	108.929
0.1					
170	0	2	5	0.94320	109.509
0.1					
171	-2	6	4	0.93930	110.185
0.4					
172	-1	3	5	0.93710	110.572
0.3					
173	4	6	2	0.93710	110.572
0.3					
174	-4	0	5	0.93290	111.320
0.6					
175	4	4	3	0.93290	111.320
0.6					
176	0	6	4	0.92900	112.027
0.1					
177	7	1	0	0.92690	112.413
0.3					
178	2	8	2	0.92610	112.561
0.4					
179	-6	4	3	0.92310	113.122
0.1					
180	-6	0	4	0.92310	113.122
0.1					
181	-3	3	5	0.92150	113.423
0.1					
182	1	1	5	0.91950	113.804
0.1					
183	6	4	1	0.91740	114.208
0.1					

184	3	3	4	0.91500	114.674
0.4					
185	6	0	2	0.91440	114.791
0.4					
186	-4	8	1	0.91290	115.086
0.9					
187	-5	7	1	0.91290	115.086
0.9					
188	-7	3	1	0.91000	115.662
0.5					
189	5	1	3	0.90920	115.823
0.3					
190	4	8	0	0.90660	116.349
0.1					
191	-2	4	5	0.90290	117.110
0.3					
192	0	8	3	0.90290	117.110
0.3					
193	-7	3	2	0.90130	117.443
1.0					
194	5	7	0	0.90130	117.443
1.0					
195	-7	1	3	0.89920	117.885
0.3					
196	5	5	2	0.89920	117.885
0.3					
197	6	2	2	0.89500	118.784
0.1					
198	-5	7	2	0.89330	119.154
0.1					

Stick Pattern



DAFTAR PUSTAKA

- Austin. (1997). *Proses Industri Kimia*. McGraw Hill Book Company : New York
- Linden, David. 2004. *Handbook of Batteries*. Digital Library @ McGraw-Hill: The McGraw-Hill Companies.
- Xie, Ling-ling., Xu, Yuan-Dong., Zhang, Jie-jie., Zhang, Cheng-Peng., Cao, Xiao-Yu., Qu, Ling-Bo. (2013). *School of Chemistry and Chemical Engineering*, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, People's Republic of China.
- Juichi Arai, Yasushi Muranaka, Mitsuru Koseki, *High-power and high-energy lithium secondary batteries for electric vehicles*, Hitachi Review vol.53 (2004).
- George Ting Kuo Fey, *New High Voltage cathode materials for rechargeable lithium batteries*, Active and Passive Elec, Comp, vol 18 (1995)
- Martin Winter, Ralph J Brodd, *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors ?*, Chem. Rev. 104 (2004)
- Candace K. Chan, et.al, *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*, J. Nature publishing, 2008
- George Ting Kuo Fey, *New High Voltage cathode materials for rechargeable lithium batteries*, Active and Passive Elec, Comp, vol 18 (1995)
- Yan-jing Hao, et al., *Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery*, Materials Chemistry and Physics, 94 (2005)
- Tsutomu Ohzuku, et al., *Factor affecting the capacity retention of lithium-ion cells*, J Power Sources, 54 (1995)
- Colbow, et al., *Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/4}\text{O}_4$* , Power Sources, 26(1989)

- Larry Gonick, Craig Criddle, *Kartun Kimia*, KPG Gramedia, cetakan pertama, 2007
- Satrio, Aro Wibowo. 2012. *Analisis Konsumsi Energi Menggunakan Profil Kecepatan Pada Kedaraan Listrik*. Skripsi. Universitas Indonesia
- Armand, M., Tarascon, J. M. *Building better batteries*. Nature 2008
- Yongqian Gao, Zhenghua Wang, Junxi Wan, Guifu Zou, Yitai Qian.(2005). *A facile route to synthesize uniform single-crystalline α -MnO₂ nanowires*. University of Science and Technology of China, Jinzhai Road, Hefei, Anhui 230026, P.R. China
- Xnghui Wang, Xiaolei Sun, Shibing Ni, Deyan He.(2010). *Facile synthesis of ultra-long α -MnO₂ nanowires and their microwave absorption properties*. Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China
- Said, Mohamed Abdel megeed Ibrahim. 2015. *Synthesis, grain growth and physical properties of nanoparticulate manganese oxides*. Department of Chemistry, Philipps University
- Kyeongse Song, Jaepyeong Jung Yoon-Uk Heo, Yoon Cheol Lee, Kyeongjae Chc, and Yong-Mook Kang. 2013. *Supporting Information for “ α -MnO₂ nanowire catalysts with ultra-high capacity and extremely low overpotential in lithium-air Batteries through tailored surface arrangement”*. Department of Energy and Materials Engineering, Dongguk University-Seoul, Seoul 100-715, Republic of Korea
- Xingkang Huang, Dongping L, Qingshun Zhang, Haitao Chang, Jianlong Gan, Yong Yang. 2010. *Highly crystalline macroporous β -MnO₂: Hydrothermal synthesis and application in lithium battery*. Xiamen University, Xiamen 361005, PR China

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Nyoman Suprayojana Trisna Aditya dilahirkan di kabupaten Singaraja, 1 November 1993, merupakan anak kedua dari 3 bersaudara pasangan I Ketut Kindra, SH dan Ketut Pastrining. Penulis menempuh pendidikan formal di Singaraja yakni TK Mutiara, SDN 347 Banjar Jawa, SMPN 1 Singaraja dan SMAN 1 Singaraja. Setelah lulus dari SMA tahun 2012, Penulis diterima menjadi mahasiswa di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS dan terdaftar secara administrasi dengan NRP. 2712 100 140. Semasa perkuliahan, penulis aktif berorganisasi menjadi staf Departemen Hubungan Luar HMMT ITS, Kepala Bidang Eksternal Departemen Kominfo TPKH-ITS, dan Kepala Departemen Hubungan Masyarakat TPKH-ITS, Penulis juga pernah melaksanakan kerja praktek di PT TIMAH Tbk. Penulis pernah mengikuti sertifikasi dari PT Radiant Utama Interinsco Tbk tentang Non Destructif Test dan sertifikasi di INDOCOR tentang Corrosion Training and Certification pada tahun 2015.

Penulis menutup kuliah di kampus dengan Tugas Akhir berjudul **“Analisa Pengaruh Temperatur Hidrotermal pada Proses Sintesis Anoda MnO_2 Terhadap Morfologi dan Performa Elektrokimia Baterai Lithium Ion”**

Email : suprayojana@gmail.com
didit_arsenik@yahoo.com

Telepon : 082236370500, 085792736110



“Halaman ini sengaja dikosongkan”